

Untersuchungen zur Fluoridabgabe aus Kompomeren

DISSERTATION

**zur Erlangung des akademischen Grades
doctor medicinae dentariae (Dr. med. dent.)**

**vorgelegt dem Rat der Medizinischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena**

von

Irina Reisbich

geboren am 30.07.1961 in Korkino

Gutachter 1: Prof. Dr. Glockmann, Jena

2: Prof. Dr. Stiefel, Halle

3: PD Dr. Schmidt, Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 03.09.2002

Inhalt

	Seite
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	3
3 Literaturübersicht	4
3.1 Karieshemmung durch Fluoride	4
3.2 Glasionomerzemente	14
3.2.1 Kompomere	18
3.3 Fluoridfreisetzung aus Füllungsmaterialien	24
4 Materialien und Methoden	34
4.1 Testmaterialien	34
4.1.1 Konventioneller Glasionomerzement	34
4.1.2 Versiegelungslack	34
4.1.3 Kompomere	35
4.2 Methoden	39
4.2.1 Prinzipielle Versuchsanordnung	39
4.2.2 Spezielle Versuchsanordnung	45
4.2.3 Ergebnisdarstellung und statistische Auswertung	46
5 Ergebnisse	47
5.1 Lagerung in Aqua bidestillata	47
5.1.1 Fluoridfreisetzung in Aqua bidestillata (Messreihe I)	47
5.1.2 Gewichtsveränderungen der Prüfkörper in Aqua bidestillata	50
5.2 Lagerung in Phosphatpuffer pH 6,8	52
5.2.1 Fluoridfreisetzung in Phosphatpuffer pH 6,8 (Messreihe II)	52
5.2.2 Gewichtsveränderungen der Prüfkörper in Phosphatpuffer pH 6,8	55
5.3 Lagerung in Phosphatpuffer pH 4,0	57
5.3.1 Fluoridfreisetzung in Phosphatpuffer pH 4,0 (Messreihe III)	57
5.3.2 Gewichtsveränderungen der Prüfkörper in Phosphatpuffer pH 4,0	60
5.4 Lagerung in künstlichem Speichel pH 4,0	62

5.4.1 Fluoridfreisetzung in künstlichem Speichel pH 4,0 (Messreihe IV)	62
5.4.2. Gewichtsveränderungen der Prüfkörper in künstlichem Speichel pH 4,0	64
5.5 Lagerung in künstlichem Speichel pH 6,8	66
5.5.1 Fluoridfreisetzung in künstlichem Speichel pH 6,8 (Messreihe V)	66
5.5.2 Gewichtsveränderungen der Prüfkörper in künstlichem Speichel pH 6,8	70
5.6 Vergleich der Fluoridfreisetzung ausgewählter Werkstoffe in variablen Medien	72
 6 Diskussion	 74
 7 Zusammenfassung	 85
 8 Literatur	 87
 9 Anhang	 101
9.1 Signifikanzschemata	101
9.2 Tabellen	105

1 Einleitung

In den Kinderschuhen der Zahnheilkunde, der *Extraktionsära*, war man damit beschäftigt, schmerzende Zähne zu extrahieren und Ersatzprothesen herzustellen. Ihr folgte eine *restaurative Ära*, die von einem mechanistischen Herangehen an die Therapie der Zahnkaries bestimmt wurde. Die Blackschen Begriffe „Übersichtsform“ und „extension for prevention“ lieferten die Begründung für diese restaurativen Behandlungsmethoden. In dieser Philosophie war die Vorstellung fest verwurzelt, dass restaurierte Zähne ein Zeichen dentaler Gesundheit seien. Die meisten Materialien, die zur Restauration von Zähnen verwendet wurden, haben ihre Schwachpunkte entlang des Überganges zwischen Zahn und Restauration. Sie führten daher auf lange Sicht nicht zum Erfolg, auch wenn sie einen angemessenen technischen Standard entsprachen.

Unter diesen Aspekten erlangen Füllungsmaterialien, mit der Fähigkeiten durch Adhäsion an Schmelz und Dentin einen dauerhaften Randschluß zu bilden und gleichzeitig durch ständige Fluoridabgabe antikariogen auf die an die Füllung angrenzenden Zahnhartsubstanzen zu wirken, eine präventive Bedeutung.

Desweiteren ist die Karies in den meisten Industrienationen in den letzten Jahren stark zurückgegangen, wodurch die Nachfrage nach spezifizierter invasiver zahnärztlicher Behandlung zugunsten vorbeugender Maßnahmen abnehmen wird. Wir bewegen uns also auf eine *präventive Ära* zu, die sich in der Medizin auf den drei Ebenen der primären, sekundären und tertiären Prävention vollzieht:

- Zur **primären Prävention** gehören Maßnahmen, die eine Krankheit verhindern oder verzögern (hierzu zählen z. B. bei der Kariesprävention Fluoridierungsmaßnahmen).
- **Sekundäre Prävention** beinhaltet die Früherkennung und Frühbehandlung von Erkrankungen zur Vermeidung ihrer Progression. Hierzu zählen z. B. in der restaurativen Zahnheilkunde Röntgendiagnostik und nichtinvasive oder minimalinvasive Therapie.
- **Tertiäre Prävention** begleitet nahezu alle therapeutischen Maßnahmen.

Die Aufgabe der Therapie einer über das Initialstadium hinaus fortgeschrittenen Karies besteht in der frühzeitigen vollständigen Entfernung des kariösen Schmelzes und Dentins und der Restauration des Defekts mit einem Füllungsmaterial, um das Fortschreiten der Erkrankung bzw. das Entstehen einer Sekundärkaries zu verhindern.

Zur Perfektionierung der direkten Füllungstechnik sind bei den Werkstoffen in den letzten Jahrzehnten – basierend auf den beschriebenen Zielvorstellungen – zwei Konzepte entwickelt worden. Das erste basiert auf der Einführung der Säure-Ätz-Technik durch *Buonocore (1955)*

und von Kompositmaterialien auf der Basis von Kunststoffen nach der Bowen-Formel, denen Füllstoffe zur Minimierung der Polymerisationsschrumpfung und Erhöhung der Abrasionsbeständigkeit zugesetzt wurden. Letztere waren in den 70er Jahren noch Makrofüller mit einem Durchmesser bis zu 100µm. 1978 verwendete *Dreyer-Jørgensen* Siliziumdioxid mit einer mittleren Korngrösse von 0,04 µm. Ab 1979 entstanden nach Kombination von beiden Füllkörpern die sogenannten Hybridkomposite. Inzwischen modifizierte Feinpartikelhybride ermöglichen mikromechanische Retention am Zahnschmelz und den Verbund zum Dentin über moderne Dentinhaftvermittler.

Die zweite der erwähnten Konzeptionen führte 1969 zur Vorstellung der Glasionomerzemente durch *Wilson* und *Kent*. Im Falle der Glasionomerzemente wurden ionische Polymere mit fluoridhaltigen reaktiven Glaskomponenten kombiniert, die zu Materialien mit chemischer Bindung an Zahnhartsubstanzen und protektiver Fluoridfreisetzung führten. Aufgrund einer Freisetzung von Fluoridionen wird diesen Zementen, ähnlich wie den früheren Silikatzementen, eine antikariogene Wirkung auf die sie umgebende Zahnhartsubstanz zugeschrieben. Die Fluoridabgabe von Glasionomerzementen und Kompomeren steht im engen Zusammenhang mit dem Vorhandensein einer teilweisen ionischen organischen Matrix. Der kariostatische Effekt fluoridhaltiger Materialien beruht nicht nur auf einer Förderung von Remineralisationsprozessen und Veränderung der Zahnhartsubstanz bzw. des umgebenden Milieus, sondern unter Umständen auch auf der Hemmung von Bakterienwachstum und der Veränderung der Bakterienadhäsion an der Füllungsoberfläche. *Streptococcus mutans* wurde klinisch von Glasionomerzementen gehemmt. Die ersten Beobachtungen in dieser Hinsicht wurden im Zusammenhang mit der deutlich verminderten Inzidenz von Sekunderkaries bei Silikatfüllungen im Vergleich zu Amalgamfüllungen gemacht (*Forsten, 1994*). Zu den Glasionomerwerkstoffen gehören sehr differente Füllungswerkstoffe, die sich den Typen der chemisch härtenden und der kunststoff-modifizierten („lichthärtenden“) Glasionomerzementen sowie den Kompomeren zuordnen lassen. Bei letzteren handelt es sich um ein Hybrid zwischen den traditionellen Komposit-Materialien und den Glasionomerzementen; im Unterschied zu den „lichthärtenden“ Glasionomerzementen ist das System primär wasserfrei. In Kompomeren wurden bifunktionelle Monomere mit reaktiven Gläsern, welche Fluoridionen enthalten, kombiniert. Entsprechend werden sie von *Höhnk (1998)* als ein Material definiert, das neben einem reaktiven Glas eine radikalisch härtende Kunststoff-Matrix mit sauren funktionellen Gruppen enthält, die nach Wasseraufnahme mit dem reaktiven Glas in einer Säure-Basen-Reaktion reagieren können. Demnach sind sie Kompositionsmaterialien auf der Basis von

bifunktionellen Kunststoffen, die durch Polymerisation aushärten und deren Säuregruppen mit reaktiven (basischen) Gläsern interagieren können (*Schneider, 1998*).

2 Aufgabenstellung

Ziel der Langzeitstudie war es, *in vitro* über einen Zeitraum von 96 Wochen die Fluoridfreisetzung von in Deutschland häufig angewandten Kompomeren im Vergleich zu einem konventionellen Glasionomerzement zu prüfen. Es sollte eine Aussage getroffen werden, inwieweit Modifikationen der bekannten Kompomere der ersten Generation *Dyract* (*De Trey/Konstanz*) und *Compoglass* (*Vivadent/Ellwangen*) zu einer Erhöhung dieser Ionenabgabe führten.

In Anlehnung an entsprechende Untersuchungen an Komposits war die Frage zu beantworten, ob unterschiedliche Lagerungsmedien mit variablen pH-Werten entscheidenden Einfluß auf die Meßwerte haben.

Darüber hinaus sollte durch Bestimmung von Gewichtsveränderungen während der Untersuchungszeitraumes eine Aussage zur Löslichkeit in Abhängigkeit von unterschiedlichen Lagerungsbedingungen getroffen werden.

Zur Realisierung dieser Zielstellung waren folgende Aufgabenstellungen zu erfüllen:

- Herstellung standardisierter Prüfkörper von verschiedenen Kompomeren und einem konventionellen Glasionomerzement als Vergleichsubstanz;
- Anwendung variabler Lagerungsmedien auf der Basis von künstlichem Speichel und Phosphatpuffer mit unterschiedlichen pH-Werten bei Verwendung von Aqua bidestillata als Vergleichsbasis;
- Fluoridmessung mit einer fluoridsensitiven Sonde;
- Kontinuierliche Gewichtsmessungen während der gesamten Versuchsdauer.

3 Literaturübersicht

3.1 Karieshemmung durch Fluoride

Der Einsatz von Fluoriden ist ein integraler Bestandteil der Prävention der primären und sekundären Karies.

Der amerikanische Zahnarzt *Treandley Dean* erkannte 1938 die Bedeutung einer konstanten Fluoridzufuhr für die Zahngesundheit (*Dean, 1938*). Er konnte an 7257 Schulkindern in 21 Städten der USA nachweisen, dass Trinkwasser mit einer Fluoridkonzentration von 0,6 ppm die Entstehung von Karies um 50% reduziert (bei 1,2 ppm um 60%) (*Strubelt, 1991*).

Karies ist ein an der Zahnoberfläche beginnender und in die Tiefe fortschreitender dynamischer Prozeß episodischer De- und Remineralisationsvorgänge, die bei Überwiegen der Demineralisation durch organische Säuren, welche von Bakterien einer spezifischen („kariogenen“) Zahnplaque aus Kohlenhydraten der Nahrung gebildet werden, schließlich zu einem irreversiblen Verlust von Zahnhartsubstanzen führt (*Weber, 1997*). Diese Definition zeigt Möglichkeiten auf, durch Verhinderung der Demineralisation und Förderung der Remineralisation der Zahnhartsubstanzen kariesprotektiv zu wirken.

Da Fluor eine besondere Affinität zum Knochen und den Zahnhartgeweben hat, kommt es während der präeruptiven Mineralisation zur Fluorideinlagerung in die Schmelzkristallite, in dem OH^- -Ionen des Hydroxylapatits gegen Fluoridionen ausgetauscht werden.

Präeruptive Bildung von Fluorhydroxylapatit und damit herabgesetzte Säurelöslichkeit waren jahrzehntelang bestimmend für die Annahme, dass dies der eigentliche karieshemmende Wirkungsmechanismus von Fluorid sei (*Kirkegaard, 1977; Suess & Fosdick, 1977*).

Auf diesem Verständnis basierte auch die interne oder systemische Fluoridierung z. B. durch Tabletten, von der man annahm, dass sie im präeruptiven Stadium zur Bildung von Fluorhydroxylapatit und damit zu langfristig kariesresistenten Zähnen führen würde. Dieses Konzept wurde durch *in vitro* Studien an Haifischzähnen, die aus reinem Fluorapatit mit einem Fluoridgehalt von über 30.000 ppm bestehen, widerlegt. Menschlicher Schmelz enthält an seiner Oberfläche maximal 3.000 bis 6.000 ppm Fluorid. Nach den Vorstellungen von der „Stabilisierung“ des Zahnes durch Bildung von Fluorapatit müssten Haifischzähne nahezu kariesresistent sein. Es zeigte sich jedoch, dass sie bei Vorliegen eines kariogenen Milieus nur eine begrenzte Kariesresistenz aufweisen. Sobald jedoch geringe Mengen gelösten Fluorids in der den Zahn umgebenden Lösung vorhanden waren, wurde die Demineralisation signifikant gehemmt (*Ogaard et al., 1988*).

Heute wird davon ausgegangen, dass posteruptive Inhibition der Demineralisation und Förderung der Remineralisation durch lokale Fluoridierung von primärer Bedeutung sind. Andererseits hat jede interne Fluoridierung auch eine lokale Komponente. Als Wirkstoffe für die lokale Fluoridierung haben sich folgende Fluoridverbindungen bewährt:

- Monofluorophosphat (MFP) und
- Natriummonofluorophosphat (NaMFP),
- Natriumfluorid (NaF),
- Aminfluoride (AmF),
- Zinnfluorid (ZnF).

Die Auswahl der zur Anwendung kommenden Fluoridverbindung richtet sich nach der gewünschten Wirkung der eingesetzten Fluoride.

Zu den posteruptiv kariespräventiven Wirkungsmechanismen von Fluorid gehören:

- Inhibition der Demineralisation und Förderung der Remineralisation
- Beeinflussung des Plaquestoffwechsels

Fluorapatit ist erst bei einem pH-Wert von 4,5 löslich, im Gegensatz zu Hydroxylapatit, welcher schon bei einem pH-Wert von 5,5 demineralisiert wird. Dem vermehrten Fluorideinbau in die äußeren Strukturen des Schmelzes entspricht eine verminderte Schmelzlöslichkeit und damit eine erhöhte Säuretoleranz.

Die Fluoridaufnahme und Eindringtiefe sind von der Konzentration und der Applikationsdauer des Fluorids abhängig.

Da Fluoride in einer hohen Konzentration eine Diffusionsbarriere in der äußeren Schmelzschicht bewirken, kann eine erfolgreiche Remineralisation einer initialen Läsion nur mit einer möglichst konstanten Applikation niedrigkonzentrierter Fluoridpräparate erreicht werden (*ten Cate et al., 1981; Silverstone et al., 1981; Arends & Christoffersen, 1990*).

Pharmakologisch haben diese den Vorteil, fluoridhaltige Deckschichten auf dem Zahn zu bilden. Aus diesem Reservoir könnten dann langfristig Fluoridionen an die Umgebung abgegeben werden. Nachgewiesen wurde die Bildung fluoridhaltiger Deckschichten z. B. für die Aminfluoride und Zinnfluoride (*Hellwig, 1990*). *Hellwig (1990)* kam bei einem Vergleich zweier Kinderzahnpasten zu dem Ergebnis, dass bei Monofluorophosphat die Fluoridaufnahme im Zahnschmelz eine zeit- und konzentrationsabhängige Größe ist. Bei der Verwendung einer Monofluorophosphat-Zahnpaste reicht die Fluoridkonzentration nicht aus, um bei der üblichen Zahnputzzeit eine ähnlich hohe Fluoridkonzentration im Zahnschmelz zu erreichen wie bei einer Aminfluoridapplikation, da sich bei der letzteren durch Ausbildung eines CaF_2 -Präzipitates auf der Zahnoberfläche ein beständigeres Fluoridreservoir erhalten läßt. Diese

Fluoridschicht entsteht dadurch, daß aus dem Hydroxylapatit Kalzium herausgelöst wird, welches sich mit dem überschüssigen, bioverfügbaren Aminfluorid der Paste zu Kalziumfluorid verbindet und sich als Deckschicht auf dem Zahn niederschlägt. Dieses Präzipitat wird anschließend von Proteinen und Phosphat aus dem Speichel bedeckt. Es löst sich nach Absetzen der Fluorapplikation nur langsam auf. Wird jedoch diese Kalziumfluoridschicht von einer metabolisch aktiven Plaque (pH=5,0) bedeckt, kommt es unter der Einwirkung der gebildeten organischen Säuren zum Verlust der schützenden Protein-Phosphat-Schicht und zur vermehrten Auflösung von Kalziumfluorid. Die austretenden Fluoridionen werden mit dem Speichel abtransportiert oder reichern sich in der Plaque und im Schmelz (z. B. als Fluorhydroxylapatit) an. Nach Plaqueentfernung und pH-Wert-Anstieg aufgrund der Pufferung durch den Speichel, wird die verringerte CaF_2 -Schicht wieder mit Phosphat und Proteinen aus dem Speichel bedeckt. Geringe Mengen Fluorid diffundieren aus der Kalziumfluoridschicht in den Zahnschmelz. Diese tiefere und vermehrte Einlagerung von Fluorid aus Aminfluorid wurde verschiedentlich festgestellt (*Kirkegaard, 1977; Barbakow et al., 1983; van Strijp et al., 1999*).

Zinnfluoride reagieren selbst mit dem Zahnschmelz unter Bildung einer unlöslichen, zinnfluoridhaltigen Deckschicht mit hoher Säureresistenz (*Krasse, 1986*). Die Effizienz dieser Deckschicht scheint in ihrer Bedeutung höherwertiger als der Depoteffekt, den Aminfluoride durch Präzipitation einer Kalziumfluoridschicht bewirken.

Nach der Applikation von Natriummonofluorophosphat verläuft die Reaktion mit dem Zahnschmelz anders. Bei der Anwendung einer NaMFP-Zahnpasta fehlt die Ausbildung dieser kalziumfluoridhaltigen Deckschicht. Es werden drei mögliche Reaktionsmechanismen diskutiert:

- Monofluorophosphat diffundiert in den Zahnschmelz und wird gegen PO_4^{3-} ausgetauscht.
- Es kommt zum direkten Austausch des inerten Monofluorophosphat-Moleküls (FPO_3^{2-}) gegen HPO_4^{2-} .
- Hydrolyse des Monofluorophosphats durch Speichel- und Plaqueenzyme bzw. Säuren und anschließende Reaktion der freien Fluoridionen, wie bei ionischen Fluoriden.

Aufgrund des pharmakologischen Wirkmechanismus sind Aminfluoride und Zinnfluoride im Vergleich zu natriumfluoridhaltigen Verbindungen von größerer Bedeutung, da sie eine höhere Konzentration von Fluoriden im Zahnschmelz bewirken und damit die Säurelöslichkeit vermindern (*Gülzow, 1983; ten Cate et al., 1988*). Die Eigenschaften des Aminfluorids, bei gleichzeitiger plaquehemmender Wirkung auch die Wiederanlagerung von

Mikroorganismen an der Zahnoberfläche zu behindern, unterstützen den Remineralisierungsprozeß (*Renggli et al., 1983*). Zinnfluoride scheinen aufgrund der oben beschriebenen Eigenschaften, insbesondere in Verbindung mit Aminfluoriden, noch bessere Remineralisierungsfähigkeiten zu besitzen (*Krasse, 1986; Flores-de-Jacoby, 1991*). Fluoridverbindungen führen primär zu einer Fluoridanreicherung im Oberflächenschmelz. Aber ein erheblicher Teil des an der Schmelzoberfläche gebundenen Fluorids geht relativ schnell wieder verloren. Die Applikation von Natriummonofluorophosphat führt nicht zu einer Fluoridanreicherung im gesunden Schmelz, da Monofluorophosphat sehr viel langsamer in den Schmelz diffundiert als freies Fluorid (*Hellwig et al., 1990*). Nach lokaler Applikation von ionisch gebundenen Fluoriden, z. B. Aminfluorid und Natriumfluorid, kommt es auch zu einer Fluoridanreicherung an der Oberfläche des gesunden, sauberen Schmelzes. Auf der Basis der vorliegenden klinischen Vergleichsstudien konnte zusammengefaßt werden, dass ionisch gebundene Fluoride wie Natriumfluorid und Aminfluorid signifikant wirksamer als Natriummonofluorophosphat sind (*Anderson et al., 1994*).

Die Fluoridaufnahme des kariösen Zahnschmelzes ist signifikant größer als im gesunden Schmelz, da es auch in tieferen Schmelzschichten zu einer Fluoridanreicherung kommt. Die nach lokaler Applikation von unterschiedlichen Fluoridverbindungen erzielte Fluoridkonzentration im demineralisierten Schmelz ist etwa gleich hoch (*Hellwig et al., 1995*). Entsprechend dem pharmakologischen Wirkmechanismus ist die oberflächliche Schmelzschicht vielfachen Wechselwirkungen ausgesetzt (*Klimek et al., 1982*).

Im Idealfall besteht an der Zahnoberfläche ein Gleichgewicht zwischen De- und Remineralisation. Fluoridionen im Mundspeichel, aus dem Kalziumfluorid-Depot oder der Plaque verschieben den Gleichgewichtszustand zwischen Hydroxylapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ und seinen im Speichel gelösten Bestandteilen stark in Richtung der Remineralisation.

Die Bildung des säureresistenteren Fluorapatits kann bereits bei einem relativ niedrigen pH-Wert stattfinden. Das Entstehen von Fluorapatit ist ein Ziel der Prävention, um einen größeren pH-Bereich zu erlangen, in dem der Zahn nicht demineralisiert werden kann.

Voraussetzungen für die an der Schmelzoberfläche ablaufende Remineralisation sind der Mineralstoffgehalt und die Fluoridkonzentration des Speichels. So zeigte sich, dass eine ursprünglich hohe Fluoridkonzentration in der äußeren Schmelzschicht sich verringern kann, wenn die Fluoridkonzentration im Speichel abnimmt (*Ekstrand et al., 1988*).

Larsen et al. (1976) geben an, dass die Theorie vom löslichkeitsreduzierenden Effekt des Fluorids und die Remineralisationstheorie zwei Aspekte desselben Prozesses sind, wobei die Aktivität der Fluoridionen in der Lösung stärker die Löslichkeit des Zahnschmelzes

vermindert als gebundenes Fluorid im Schmelzkristall. Letzteres ist eher das Resultat der Remineralisation von teilweise demineralisiertem Schmelz.

Fluoride beeinflussen aufgrund ihrer oberflächenaktiven Wirkung die bakterielle Adhäsion. Das bedeutet, dass eine verzögerte Plaqueanlagerung auf dem mit einem fluoridhaltigen Präparat behandelten Zahn stattfindet (*Gülzow, 1983*). Auch durch die Verzögerung der Rekolonisation mit plaquebildenden Bakterien wird eine kariesprotektive Wirkung durch Fluoride erzielt. Diese beeinflussen außerdem aufgrund antiglykolytischer Wirkung den Stoffwechsel der Plaquebakterien (*Laurisch, 1994*). Mit steigender Fluoridkonzentration wird die metabolische Aktivität der Bakterien beeinflusst und ihr Wachstum gehemmt. Der Fluoridgehalt von Plaque ist etwa 100 bis 10 000mal höher als der Fluoridgehalt von Speichel; er wird zwischen 55 und 85 ppm (bezogen auf Trockengewicht der Plaque) angegeben (*Hellwig et al., 1995*). Dabei liegt Fluorid überwiegend in einer an den Zellen oder anderen organischen Bestandteilen der Plaque gebundenen Fraktion vor. Nur ein sehr kleiner Anteil von weniger als 1 ppm (10.000 ppm = 1%) ist ionisiert. Bei fallendem pH-Wert wird ein erheblicher Teil des Fluorids frei. Das heißt, gerade unter kariogenen Bedingungen kann eine metabolisch aktive Plaque ein vorhandenes Fluoridreservoir rasch aktivieren.

Für die hinsichtlich Kariesätiologie bedeutsamen Mutans-Streptokokken konnte nachgewiesen werden, dass sie durch einen passiven Diffusionsmechanismus das Fluorid in Form von Flußsäure aufnehmen, wobei der antimikrobielle Effekt des Fluorids nur bei einem erniedrigten pH-Wert eintritt (*Anderson et al., 1994*). Dies bedeutet, dass Fluorid bei einem neutralen pH-Wert von 7,0 fast vollständig in ionisierter Form vorliegt. Die Zellmembranen der Mutans-Streptokokken halten Partikel mit einer unerwünschten Ladung vom Einwandern in das Zytoplasma der Zelle ab. Die Zelle wird durch die Anwesenheit von Fluorid nicht geschädigt. Bei einem sauren pH-Wert von 5,0 liegt Fluorid in einer elektrisch neutralen Form in Verbindung mit Wasserstoff als Flußsäure vor. Das HF-Molekül wird nicht bei der Durchquerung der Zellmembran gehindert. Das Zytoplasma besitzt einen neutralen pH-Wert und daher dissoziiert die Verbindung, das negativ geladene Fluorid fällt aus. Durch die Dissoziation von HF im Zellinneren kommt es zu einer pH-Absenkung und somit zur Behinderung des Bakterienstoffwechsels.

Die Abhängigkeit der antimikrobiellen Wirkung vom pH-Wert wird daraus deutlich, dass bei einem neutralen Milieu mehr als 12.000 ppm Fluorid notwendig sind, um *Streptococcus mutans* abzutöten, während dieser Effekt bei einer pH-Absenkung auf 5,0 bereits bei 5 bis 7 ppm Fluorid eintritt. Demnach hat Fluorid unter physiologischen Bedingungen nur einen

geringen bakteriziden Effekt. Eine kariesprotektive Wirkung kann jedoch über eine Beeinflussung des Metabolismus der Bakterien durch Fluorid erreicht werden.

Fluorid hemmt zahlreiche Enzyme des Kohlenhydrat-, Nucleinsäure-, Lipid-, Aminosäure- und Energiestoffwechsels.

Einer der bekanntesten Effekte des Fluorids auf den Zellmetabolismus ist die Hemmung des Energiestoffwechsels (Glycolyse). Es kommt zu zwei Effekten, die die Glycolyse der Bakterienzelle durch die Fluoridzufuhr beeinträchtigen:

- Durch die freien Wasserstoffionen wird das Innere der Bakterienzelle übersäuert und somit die Homöostase verhindert, da die Enzyme der Glykolyse ihr pH-Optimum im basischen Bereich haben.
- Zum anderen hemmt Fluorid spezifisch das Glykolyse-Enzym Enolase und damit die Umwandlung von Phosphoglycerat zu Phosphoenolpyruvat.

Beide Effekte reduzieren den Energiestatus der Bakterienzelle und die Produktion von hochkariogener Milchsäure (*König, 1987*).

Fluorid hemmt, wie oben beschrieben, die Bildung von Phosphoenolpyruvat. Damit wird der Transport von Glukose in die Bakterienzelle gehemmt. Die Streptokokken können Glukose zu Glukose-6-P phosphorylieren und in die Zelle einschleusen. Das aktivierte Phosphat entstammt dabei aus Phosphoenolpyruvat. Also wird die Synthese der intrazellulären Polysaccharide durch Fluorid gehemmt, in dem das zum Aufbau notwendige Glukose-6-P vermindert gebildet wird (*König, 1987*). In höheren Konzentrationen können Fluoride auch die Synthese der extrazellulären Polysaccharide hemmen (*Jenkins, 1977*).

Eine angebliche Resistenz, die die Mutans-Streptokokken gegen Fluor erwerben können (*Zimmer, 1998*) ist relativ, da die antibakterielle Wirkung der Fluoride in entscheidendem Maße vom Energiestatus der Bakterien abhängig ist, der wiederum eng mit dem in der Mundhöhle vorherrschenden Zuckerangebot verknüpft ist (*König, 1987; Lehmann, 1991*).

Bei geringem Zuckerangebot produzieren Mutans-Streptokokken hauptsächlich Ameisensäure und Essigsäure. Beide Säuren sind schwach kariogen. Ihre Synthese dauert relativ lange. Die entstehenden Säuren können vom Bakterium ohne nennenswerten Energieverlust effizient ausgeschleust werden.

Bei hohem Zuckerangebot steigt die Saccharosekonzentration im Speichel bis zum 1000fachen. Infolge der Aktivierung der Laktatdehydrogenase kommt es zur schnelleren Bildung von Milchsäure. Gleichzeitig steigt die Produktion der extrazellulären Polysaccharide, die als „Kittsubstanz“ der Plaque wirken und weiterhin als ein

Schutzmechanismus vor übermäßiger Substratzufuhr und bei geringer Substratzufuhr teilweise als Nahrungsreservoir für die Plaquebakterien anzusehen sind.

Milchsäure selbst ist hochkariogen und schleust beim Verlassen der Bakterienzelle im Sinne eines Symports Wasserstoffprotonen mit aus (*König, 1987*). Beim Rücktransport der ausgeschleusten Wasserstoffionen wird Adenosindiphosphat (ADP) zu Adenosintriphosphat (ATP) aufgewertet. Da der Gehalt an ATP ein Maß für den Energiestatus einer Zelle ist, haben Mutansstreptokokken, die einem hohen Zuckerangebot ausgesetzt sind, einen hohen Energiestatus. Fluoride, die den Mutans-Streptokokken zugeführt werden, dissoziieren in der Bakterienzelle in negativ geladene Fluoridionen und freie Wasserstoffprotonen, die letzteren müssen wieder ausgeschleust werden. Das gelingt dem Bakterium nur aufgrund des hohen Energiestatus, da beim Ausschleusen von Wasserstoff sich ATP in ADP verändert (*Steinke, 1984*). Also wird Homöostase der Bakterienzelle durch eine Übersäuerung nicht behindert. In dem Fall ist die Bakterienzelle fluoridresistent, weil der Protonenüberschuß wieder effizient ausgeschleust wird und der pH-Wert des Zytoplasma konstant neutral bleibt. Der Metabolismus des Bakteriums wird also durch Fluoridaufnahme in Form der Verbindung mit Protonen nicht beeinflusst. Die eingesetzten Fluoride haben keinen bakteriostatischen Effekt. In den Fällen, in denen Mutansstreptokokken nur einem geringen Zuckerangebot ausgesetzt sind, bewirken die Fluoride den gewünschten bakteriostatischen und antiglycolytischen Effekt (*Steinke, 1984*).

Schlußfolgernd ergibt sich, dass die Gesamtfluoridzufuhr durch Fluoridierungsmaßnahmen sich aufteilt in:

- Fluoridgehalt im Trinkwasser,
- Nahrungsfluoridaufnahme,
- Tablettenfluoridierung,
- zusätzliche Fluoridierungsmaßnahmen mit Zahnpasten, Gelees, Lacken, Spülungen, Füllungsmaterialien mit Fluoriden, professionelle Zahnreinigung mit fluoridhaltigen Polierpasten.

Nach Angaben der Weltgesundheitsorganisation (WHO) läßt sich mit der Trinkwasserfluoridierung eine Karieshemmung von 40% bis 49% bei Milchzähnen und von 50% bis 59% an bleibenden Zähnen erreichen. Für den Verbraucher ist aber wichtig zu wissen, dass einige Mineralwässer zum Teil auch stark fluoridhaltig sind. Die folgende Übersicht zeigt, dass der Fluoridgehalt bis 6,5mg/l betragen kann.

Fluoridgehalt von Mineralwässern (nach *Lehmann, 1991*):

Quelle in Künzing 6,51 mg/l

Vichey-Celestins	5,80 mg/l
Altmühltaler Heilquelle	5,10 mg/l
Regenta-Quelle	3,05 mg/l
Solquelle	1,35 mg/l
Adelheid-Quelle	1,30 mg/l
Bad Neuenahrer Heilwasser	1,14 mg/l

Die Friedrichrodaer Schloßquelle enthält 1,46 mg Fluorid/l; Christinenbrunnen 1,50 mg F⁻/l. In der Trinkwasserverordnung ist eine Höchstgrenze von 1,5 ppm (parts per million = mg/l) Fluorid festgelegt.

Auch in bestimmten Teesorten (siehe folgende Übersicht) finden sich höhere Fluoridkonzentrationen.

Fluoridgehalt von verschiedenen Teeaufgüssen (nach *Laurisch, 1994*):

Sumatra	2,73 mg/l
Kenya GFBOP	2,40 mg/l
Kenya BF	2,28 mg/l
Twinnings	1,78 mg/l
Java BOP	1,62 mg/l
Ceylon Dust	1,34 mg/l
Ceylon Dinbula	1,02 mg/l
Assam FBOP	0,86 mg/l
Darjeeling	0,56 mg/l

Die karieshemmende Wirkung von Tee ist auch von dem Gehalt an höhermolekularen Gerbstoffen, die auf kariogene Plaque-Bakterien einwirken, abhängig. Dabei wird vermutet, dass Gerbstoffe des Tees das im Speichel enthaltene Enzym Amylase hemmen können, wodurch sich die Umwandlung von Stärke aus Lebensmitteln in bakteriell verwendbare Kohlenhydrate verringern würde (*Zhang & Kashket, 1998*).

Im Vergleich mit anderen Lebensmitteln, die relativ fluoridarm sind, finden sich höhere Fluoridkonzentrationen in Fischen (*Elmadfa et al., 1991*).

Durch Anreicherung des Fluorids im Speisesalz auf 250-350 ppm kann nach den aus einer Reihe von Staaten vorliegenden Daten (u.a. Schweiz) eine Verringerung des Karieszuwachses von 50 – 60% erwartet werden (eine vergleichbare Effektivität wie die Trinkwasser-fluoridierung). In der BRD ist fluoridiertes Speisesalz seit 1991 erhältlich. Produziert werden darf es seit 1993, sein Markanteil wird 1997 mit 23% angegeben (*Zimmer, 1998; Hellwig, 2001*). In Ländern, wo eine systemische Fluoridzufuhr durch fluoridiertes Trinkwasser oder

Speisesalz nicht möglich ist, stellt die Gabe von Fluoridtabletten eine Alternative dar. Damit kann man ca. 50 – 60% Hemmung des Karieszuwachses erreichen (*Anderson et al., 1994*). Allerdings hat die Tablettenfluoridierung wie jede interne Fluoridierung auch eine lokale Komponente. Demzufolge ist die Voraussetzung, dass sowohl die systemische als auch die lokale Wirkung der Fluoridtablette zum Tragen kommt.

Im Rahmen der Prävention steht heute die lokale Anwendung von Fluoriden im oralen Biotop an erster Stelle. Zahlreiche Untersuchungen haben in den letzten Jahren herausgestellt, dass Fluoride in vorrangig durch direkten Kontakt mit Zahnhartsubstanzen (lokal) karieshemmend wirken. Demzufolge hat eine systemische Tablettenfluoridierung nur noch eine untergeordnete Bedeutung. Mit der neuen Expertenempfehlung wird sich auch in Deutschland, ähnlich wie in der Schweiz, den Niederlanden und den skandinavischen Ländern, eine Abkehr von der bisherigen Tablettenfluoridierung vollziehen. Bei Verzicht auf Tablettenfluoridierung können gemäß der neuen Empfehlungen zur Kariesprophylaxe mit Fluoriden der DGZMK vom 27.03.2000 mit Durchbruch der ersten Milchzähne die im Fluoridgehalt auf 500 ppm (=0,05%) angehobenen Kinderzahnpasten Anwendung finden (*Wetzel, 2000*). Zusätzlich zum Zähneputzen mit fluoridhaltiger Kinderzahnpaste wird die Verwendung fluoridhaltigen Speisesalzes empfohlen. Weitere Fluoridsupplemente sind im Regelfall nicht nötig (*Gülzow et al., 2000; Hellwig, 2001*).

Die seit den 60er Jahren stetig zunehmende Anwendung von fluoridhaltigen Zahnpasten hat in vielen Ländern zu einem 20%- bis 40%-igen Kariesrückgang geführt (*Anderson et al., 1994*). Dies trifft auch auf Deutschland zu, wo der Anteil fluoridhaltiger Zahnpasten am gesamten Zahnpastenverbrauch ca. 95% ausmacht. Mit exogenen lokalen Fluoridierungsmaßnahmen lassen sich Karieshemmungen von etwa 30 bis 50% erzielen. Von praktischer Bedeutung sind die Erkenntnisse, dass mit der täglichen Anwendung einer Zahnpasta mit niedriger Fluoridkonzentration sich eine erfolgreichere Remineralisation erreichen lässt. Ein hochdosiertes Fluoridpräparat, z. B. Duraphat-Lack (in einem ml Lack sind 23 mg Fluorid enthalten) bewirkt dagegen in den oberen Schmelzschichten die Ausbildung einer Diffusionsbarriere, welche den Weg in tiefere Schmelzregionen verschließt. Die Remineralisation bleibt damit unvollständig, weil auf die Peripherie beschränkt (*ten Cate et al., 1981; Silverstone et al., 1981; Arends & Christoffersen, 1990*).

Auch Elmex-Gel gehört mit 1,25% Aminfluoridanteil zu den höher dosierten Präparaten, die zur Tiefenwirkung der Remineralisation nicht so geeignet scheinen wie niedrigere Fluoridkonzentrationen. Die Anwendung hochdosierter Fluoridlacke reduziert sich somit nur

auf die bleibenden Zähne in der posteruptiven Reifungsphase, um eine säureresistente äußere Schmelzstruktur zu erreichen (*Einwag & Trautner, 1987*).

Bei der Anwendung von Fluoriden ist der intermittierende Einsatz von antibakteriell wirkenden Mitteln wichtig, da Plaquefreiheit die Voraussetzung zur Reversibilität ist. Die Eigenschaften des Amin- und Zinnfluorids, die eine Wiederanlagerung von Mikroorganismen an der Zahnoberfläche behindern, unterstützen den Remineralisationsprozess (*Lüscher et al., 1974; Shern et al., 1974; Krasse, 1986; ten Cate et al., 1988*). Insbesondere das Zinnfluorid ist in dieser Hinsicht äußerst aktiv. *Tinanoff (1989)* konnte bei dem Gebrauch einer mit 0,4% Zinnfluorid angereicherten Zahnpasta eine statistisch gesicherte Reduktion von *Streptococcus mutans* nachweisen (*zit. bei Laurisch, 1994*). Das seit einiger Zeit auf dem Markt befindliche 0,4%ige Zinnfluoridgel *Gel-Kam (Colgate Palmolive, Hamburg)* eignet sich besonders zur Förderung der Remineralisation, da es niedrig dosiert ist (*Sluiter & Purdell-Lewis, 1984*). Auch andere Autoren weisen auf die bakteriziden Eigenschaften des Zinnfluorids hin (z. B. *Krasse, 1986*). Ähnliches gilt für die Verwendung von Fluoridspüllösungen in Form eines Kombinationspräparates aus dem Aminfluorid (Olaflur) und Zinnfluorid, da ihnen plaque- und entzündungshemmende Eigenschaften zugeschrieben werden können (*Flores-de-Jacoby, 1991*). Anfang 1990 wurde das Kombinationspräparat *Meridol (Wybert, Lörrach)* mit der Gesamtfluoridkonzentration von 250 ppm auf den Markt gebracht, das nicht nur karies-, sondern ebenso wie Chlorhexidin, auch parodontalprophylaktisch wirkt (*Laurisch, 1994*). Jedoch ließ der anfängliche bakterizide Effekt des Meridol im Lauf der Zeit schnell nach (*Ostela & Tenovuo, 1990*).

Auf Grund der Erkenntnisse zur Bedeutung der lokalen Effekte der Fluoride muss auch die kariesprotektive Freisetzung von Fluoridionen aus Restaurationsmaterialien eine Berücksichtigung finden.

3.2 Glasionomerzemente

Glasionomerzemente wurden am Laboratory of the Government Chemist in London von *A. D. Wilson* (erster Bericht darüber von *Wilson und Kent, 1971*) als Antwort auf inadäquate Silikatzemente entwickelt und von *J.W. McLean* für die Anwendung in der Zahnheilkunde erprobt. Die Bezeichnung Glasionomerzement wurde von *B. E. Kent (Wilson & Kent, 1972)* geprägt. Den Ausgangspunkt für die Glasionomerzemente bildeten Studien, bei denen die pulpatoxische Phosphorsäure der Silikatzemente durch schwächere Säuren, die von den Carboxylatzementen übernommen wurden (Polykarbonsäuren), ersetzt wurde (*Wilson, 1968; Smith, 1968*).

Da konventionelle Silikatgläser ausschließlich aus einem Netzwerk von Siliziumoxid-Tetraedern (SiO_4) bestehen, sind sie gegenüber Säureangriffen sehr resistent. Dieses Problem wurde gelöst, in dem man neue Glasarten erfunden hat, wo Siliziumoxid durch Aluminiumoxid (Korund) teilweise ersetzt wurde. 1968 stellte *Kent* fest, dass das Verhältnis von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ des Glases entscheidend für die Abbindereaktion ist. Das trivalente Aluminiumion kann tetravalente Siliziumionen im Netzwerk des Tetraeders aufgrund seines ähnlichen Ionenradius ersetzen. Dadurch entsteht ein Aluminiumsilikat-Netzwerk, das eine negative Ladung trägt und basischen Charakter hat und deswegen von Wasserstoffionen der Säure angegriffen werden kann. Diese Gläser sind geeignet, mit Polykarbonsäuren (z. B. der Polyakrylsäure) relativ schnell abbindende Zemente zu bilden. Ein Massenverhältnis von Aluminiumoxid zu Siliziumoxid von mindestens 1:2 ist für die Reaktionsfähigkeit des Glases erforderlich (*Kent et al., 1979; Wilson et.al., 1980*). Eine Erhöhung des Verhältnisses bewirkt, dass das Glas mehr basisch und reaktiver wird, was mit einer Verkürzung der Abbindezeit einhergeht. Bei einem Massenverhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ von 0,75 : 1,0 ist ein Grenzwert erreicht (*Wilson & McLean, 1988*).

1972 präsentierte *Wilson* den ersten Glasionomerzement, den er ASPA (Alumino-Silikat-Poly-Akrylat) nannte. Der Name weist auf die Zusammensetzung hin. Die ersten Glasionomerzemente benötigten noch zahlreiche Verbesserungen. Vor allem das schlechte Abbindeverhalten war die Achillesferse der früheren Glasionomerzemente. Die Aushärtungsphase dieser Zemente dauerte sehr lange, die Verarbeitungszeit war im Gegensatz dazu sehr kurz. Nur ein Glasionomerzement (G-200) mit außergewöhnlich hohem Fluoridanteil besaß die Abbindeigenschaften, die gerade noch akzeptabel waren. Jedoch wies das fast opake G-200-Glas nur eine sehr geringe Transluzenz auf und war somit kaum für die klinische Anwendung geeignet. Aus diesem Grunde suchte man nach anderen Zusätzen, die die Abbindereaktion kontrollieren.

Schließlich erkannten *Wilson & Crisp (1972)* die entscheidende Rolle der Weinsäure (Tartarsäure) als reaktionskontrollierenden Zusatz. Ihr Zugabe bewirkte einerseits eine längere Verarbeitungszeit und andererseits eine stark verkürzte Abbindezeit. Damit wurde der Glasionomierzement praktisch anwendbar (*Wilson & McLean, 1988*). Heute in der Zahnheilkunde verwendete konventionelle Glasionomerezemente bestehen im Prinzip aus zwei Komponenten, die aufgrund einer Säure-Base-Reaktion miteinander reagieren:

- aus einem pulverförmigen Kalziumaluminiumfluorosilikatglas oder Variationen,
- aus einem Kopolymer der Akrylsäure mit anderen ungesättigten Karbonsäuren, dem sogenannten „Ionomer“, das in getrockneter Form („Dry Acid Technology“) oder in wäßriger Lösung vorliegt.

Als Reaktionsmedium fungiert Wasser. Es spielt ebenso bei der Hydratation der Reaktionsprodukte eine entscheidende Rolle.

Die bei den ersten Glasionomerezementen verwendete 50%-Polyakrylsäurewasserlösung gelierte nach einem gewissen Zeitraum. Daher besteht die Tendenz, die Polyakrylsäure nicht in Lösung zu verwenden, sondern in getrockneter, fester Form dem Glaspulver beizumischen. Die Flüssigkeit für die Zementbildung ist dann entweder reines Wasser oder eine wäßrige Weinsäurelösung (Tartarsäure). *Aboush & Jenkins (1986)* haben gezeigt, dass Zemente, die auf Polyakrylsäure basieren, stärker an der Zahnhartsubstanz haften als solche, die auf Kopolymeren der Akrylsäure mit Itakon- oder mit der Maleinsäure basieren. Außerdem ermöglicht die Zugabe von gefriergetrockneter Polyakrylsäure zum Glaspulveranteil eine exakte Dosierung (*Wilson & McLean, 1988*).

Die drei wesentlichen Bestandteile des Glases sind Siliziumoxid, Aluminiumoxid und Kalziumfluorid. Da Aluminium-Silikatgläser nur eine sehr geringe Röntgenopazität aufweisen, kann Kalzium vollständig durch Strontium und teilweise durch Barium oder Lanthanum (seltenes Erdmetall) ersetzt werden.

Fluorid setzt die Fusionstemperatur (zwischen 1100°C und 1500°C) der Gläser herab und verbessert durch die Fähigkeit mit Metallionen Komplexe zu bilden, die Verarbeitungseigenschaften und die Festigkeit des abgebundenen Zementes. Die Transluzenz des Glases wird jedoch durch den hohen Fluoridanteil negativ beeinflusst. Auch die Partikelgröße des Glaspulvers hat einen Einfluß auf die Abbindereaktion. Das feinkörnige Pulver hat eine größere spezifische Oberfläche und bewirkt damit einen schnelleren Reaktionsverlauf.

Nach der Definition von *Höhnk & Hannig (1998)* ist ein klassischer oder auch „konventioneller“ Glasionomierzement genannt (engl.: glass-ionomer cement, glass

polyalkenoate cement), ein Zement, der aus einem basischen Glas und Polysäuren besteht, die in Anwesenheit von Wasser in einer reinen Säure-Base-Reaktion unter Salzbildung aushärten. Die Bezeichnung „Glass Polyalkenoate Cement“ gemäß den ISO-Normenentwurf 7489 of International Organisation for Standardisation ist korrekter, hat sich aber nicht durchgesetzt.

- Abbindereaktion

Nach grundlegenden Untersuchungen von *Wilson et al. (1982)* verläuft die Härtung der konventionellen Glasionomerzemente aufgrund einer Säure-Base-Reaktion in zwei Phasen: Nach dem Mischen der Komponenten in der Initialphase, die je nach Präparat ca. 5-10 min. dauert, dringt das Wasser in die Glasfüllerpartikel ein. Durch Wasserstoffionen der Säuren werden aus dem Glaspulver die mehrwertigen Metallionen, z. B. Ca^{2+} und Al^{3+} in Form von Fluoridkomplexen (CaF^+ , AlF^{2+} , AlF^+) herausgelöst. Gleichzeitig findet bei Anwesenheit von Wasser eine Auflösung und Ionisation der polymeren ungesättigten Karboxylsäure statt. Dabei entstehen funktionelle Gruppen COO^- und H^+ . Der initiale pH-Wert der wässrigen Phase des Zements steigt. Die herausgelösten Kationenkomplexe koordinieren mit den negativ geladenen Karboxylgruppen der ionisierten Polykarbonsäure. Aufgrund der Mehrwertigkeit der Metallionen sind letztere in der Lage, mit mehreren Säuregruppen verschiedener Polymerketten zu reagieren. Es entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, was klinisch zu einem Anstieg der Zementviskosität führt (*Wilson & McLean, 1988*). Da während der Initialphase die matrixbildenden Metallionen in gelöster Form vorliegen, reagieren sie sehr empfindlich auf den Angriff von Wasser oder auf Austrocknung. Vor allem am ersten Tag absorbieren Glasionomerzemente Wasser (*Crips et al., 1976*). Die extreme Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Glasionomerzemente während der primären Härtungsphase hat eine verzögerte Abbindung, eine reduzierte Druckfestigkeit und Härte, eine poröse und rauhe Oberfläche und eine beschleunigte Erosion der Füllung zur Folge (*Hellwig et al., 1995*). Die Anfälligkeit gegen Austrocknung bleibt auch nach dem initialen Aushärten bestehen (*Hickel & Kunzelmann, 1998*). Es empfiehlt sich, den Glasionomerzement während der Abbindereaktionen vor Wasserzutritt bzw. Wasserentzug mit einem Lack oder Bond zu schützen. In der nachfolgenden langsameren Sekundärphase erfolgt eine vollständige Vernetzung durch Reaktionen von Aluminiumionen (bzw. Fluoridkomplexionen des Aluminiums) mit Karboxylgruppen, die noch nicht chemisch reagiert haben. Die restlichen Karboxylgruppen können auch mit den oberflächlichen Kalziumionen der Zahnhartsubstanz reagiert haben und für eine gewisse Selbstadhäsion der Glasionomerzemente sorgen. Ebenso könnten feste Wasserstoffbrücken zu den Phosphatgruppen des Hydroxylapatits bestehen.

Erst die Bildung der besser vernetzten Aluminium-Polycarboxylatkomplexe, die mehr Zeit benötigt und erst nach 24h größtenteils abgeschlossen ist, führt zu einem stabileren Zementsystem, in dem die Reste des Glases in einem Hydrogel aus Kalzium- und Aluminium-Polyakrilaten eingebettet sind. Die nicht umgesetzten Aluminiumionen und anderen Glasfüllerpartikel verbleiben im Netzwerk und verstärken das Material. Bestandteile des Hydrogels sind auch Fluoride, möglicherweise in Form von Fluoroaluminium. Da die Matrix eines Glasionomerzements relativ hydrophil ist (bis zu 20% „gebundenes“ Wasser) können durch Ionenaustauschprozesse die Fluoridionen aus dem Glas freigesetzt werden. Die antikariogenen Eigenschaften des Glasionomerzements im Füllungsrandbereich sind auf die Fluoridfreisetzung sowie auf die Fähigkeit der chemischen Adhäsion an den Zahnhartgeweben zurückzuführen.

- Metallverstärkte Glasionomerzemente

Eine weitere Gruppe der Glasionomerzemente wurde von *McLean & Gasser (1985)* durch Einsinterung von Edelmetallpartikeln bei einer Temperatur knapp unterhalb des Schmelzpunktes des Metalls in die Glasphase entwickelt (*Wilson & McLean, 1988*). Der Name Cermet-Zement ist eine Abkürzung von „ceramic“ und „metal“. Durch die Metallpartikel sollten die mechanischen Eigenschaften (Abrasions- und Biegefestigkeit) verbessert werden. Metallverstärkte Glasionomerzemente besitzen einen ausgezeichneten Röntgenkontrast. Als Zusätze wurden Varianten mit Silber und Gold klinisch erprobt. Die Haftung an der Zahnhartsubstanz und die Fluoridfreisetzung werden als geringer im Vergleich mit konventionellen Glasionomerzement angegeben (*Staeble, 1986; Thornton et al., 1986*).

- Kunststoffmodifizierte Glasionomerzemente

Für die kunststoffmodifizierten Glasionomerzemente sind die Begriffe: „lichthärtende“ Glasionomerzemente, harzmodifizierte Glasionomerzemente, Hybridionomere, Harzionomere (engl.: resin modified glass-ionomer cement, resin modified glass polyalkenoate cements, resin ionomer, hybrid glass ionomer cement, light-activated water based cements) in Gebrauch. Das erste Hybridmaterial, bei welchem 13% der Glasionomerzementflüssigkeit durch lichthärtendes flüssiges Komposit ersetzt wurde, stellten *Mathis & Ferracane (1989)* vor. Kennzeichnen dieser Materialgruppe ist die duale Abbindereaktion durch radikalische Polymerisation und Säure-Base-Reaktion, welche beide gleichzeitig verlaufen. Im kunststoffmodifizierten Glasionomerzement ist ein Teil des Wassers durch hydrophile Monomere, wie HEMA (Hydroxyethylmethacrylat) oder GDMA (Glycidyl dimethacrylat)

erzetzt. Die Anwesenheit dieser Methacrylate lässt den initialen pH-Wert sinken, so dass der resultierende Ionisationsprozess der Polykarbonsäure im Vergleich zu konventionellen Glasionomerzementen verzögert ist. Die schnelle initiale Härtung durch Photopolymerisation der Methacrylatgruppen mittels Photoinitiator (z.B. Kampferchinon) schützt den Zement sowohl gegenüber zu frühem Wasserzutritt als auch gegen Dehydratation, während die Säure-Base-Reaktion erheblich langsamer stattfindet. Ein weiterer Vorteil dieser Materialgruppe ist, dass die meisten mechanischen Eigenschaften und die Ästhetik durch Kunststoffzusätze verbessert worden sind. Die Fluoridfreisetzung aus kunststoffmodifizierten Glasionomerzementen liegt bei vielen Präparaten in der gleichen Größenordnung wie die von konventionellen Glasionomerzementen. Bei der Gegenüberstellung der Materialien aus Produktreihen eines Herstellers gaben lighthärtende Glasionomerwerkstoffe z. T. sogar mehr Fluoridionen als konventionelle Vergleichsprodukte ab (*Glockmann et al., 1997*).

3.2.1 Kompomere

Wie die kunststoffmodifizierten Glasionomerzemente können die Kompomere als Hybride aus den klassischen Glasionomerzementen und den Kompositen angesehen werden. Ursprünglich als Abkömmlinge aus kunststoffmodifizierten Glasionomerzementen entwickelt, sind die Kompomere den Kompositmaterialien chemisch ähnlicher. Auch diese Materialgruppe enthält wie die kunststoffmodifizierten Glasionomere neben den für die Komposite typischen Bestandteilen die charakteristischen Komponenten von Glasionomerzementen, nämlich ein reaktives Glas und sauer reagierende Polymere. Prinzipiell anderes ist bei den Kompomeren, dass sie als Einkomponentensysteme konzipiert sind. Nur die Systeme Komposite und Kompomer können aus einer einzigen Paste bestehen. Alle andere Systeme bestehen aus mindestens zwei Komponenten, die anzumischen sind. Im Fall der Kompomere ist das System primär wasserfrei. Erst die Wasserfreiheit bei Kompositen und Kompomeren bietet die Möglichkeit, stabile Einkomponenten-Pasten herzustellen. Die Bezeichnung „Kompomer“ (aus „Komposit“ und „Ionomer“, auch „polysäuremodifiziertes Komposite“ genannt) ist erstmalig von *Lutz & Krejci (1993)* verwendet worden (engl.: „Compomer“ oder „polyacid-modified resin composites“). Die ersten klinischen Studien zur Anwendung von Kompomeren wurden, laut Angaben von *Grützner & Pflug (1998)*, 1992 von *Elderton* in Briston sowie *Jedynakiewicz & Martin* in Liverpool durchgeführt. Die aus Glasionomer- und Kompositbestandteilen zusammengesetzten Kompomere sind Hybridfüllungsmaterialien und verfügen über die Eigenschaft, Fluoride freizusetzen (*Friedl et al., 1995; Stassinakis et al., 1995; Hotz et al.,*

1996; Glockmann *et al.*, 1997). Im Fall der Kompomere wurden bifunktionelle Monomere mit reaktiven Gläsern, welche Fluoridionen enthalten, kombiniert. Im Unterschied zu den kunststoffmodifizierten Glasionomerzementen sind diese Systeme primär wasserfrei. Ursprünglich als Ersatz für konventionelle GIZ entwickelt, sind Kompomere auf Grund ihrer hohen mechanischen Festigkeit und Ästhetik den Kompositmaterialien ähnlich. Als erstes Kompomermaterial wurde *Dyract* im Jahr 1993 von *Dentsply DeTrey* auf dem Markt eingeführt. Auch andere Hersteller folgten dem von Dentsply aufgezeigten Weg und versuchten mit Eigenentwicklungen am Erfolg teilzuhaben: *Hytac* (ESPE), *Luxat* (DMG), *Elan* (Kerr). Von der Firma *Vivadent* wurde bereits im Jahr 1995 das Ytterbiumfluorid enthaltende Kompomer *Compoglass* hergestellt. Eine weitere Entwicklung war die Verringerung der Korngröße des Bariumaluminium-fluorosilikatglases im *Compoglass F*. Mit der Präsentation von *Dyract AP* zur Internationalen Dentschau 1997 in Köln hat die Firma *DeTrey Dentsply* ein Nachfolger-produkt des *Dyracts* eingeführt, das eine Randqualität wie ein Komposit erreichen soll. Kompomere bestehen wie die Komposite aus einer Harzmatrix und Füllstoffen. Sie besitzen aber im Gegensatz zu Kompositen, in denen nicht reaktive Gläser verwendet werden, reaktive, ionenfreisetzende sogenannte Ionomergläser, die auch bei klassischen und kunststoffmodifizierten Glasionomerzementen Verwendung finden. Anders als bei den Kompositen sind auch die bei den Kompomeren verwendeten Monomere. Während bei Kompositen die Harzmatrix aus hydrophoben Monomeren besteht, die meist Dimethacrylate sind und chemisch nur untereinander reagieren, um Polymere zu formen, enthalten die Kompomere eine ganz neue Art von hydrophilen bifunktionellen Monomeren. Die Harzmatrix der Kompomere besteht einerseits aus von den Kompositen bekanntem Urethandimethacrylat (UDMA) und andererseits aus dem extra für diese Materialgruppe entwickelten TCB-Harz, das zusätzlich zu den Methacrylat- noch Carboxylgruppen besitzt. Das neue TCB-Monomer wird gebildet durch die Reaktion von Butan-Tetracarbonsäure und Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), wobei jedes entstehende Molekül sowohl zwei Methacrylat- als auch zwei Carboxylgruppen trägt. Die letzten Gruppen sind typische Bestandteile der in den Glasionomerzementen verwendeten Säuren. Dadurch ist ein TCB-Monomer neben einer lichtinitiierten radikalischen Polymerisation auch zu einer Säure-Base-Reaktion fähig, allerdings nur in Anwesenheit von Wasser. Da Kompomere primär wasserfrei sind, muss das für die Säure-Base-Reaktion notwendige Wasser erst aufgenommen werden. Die eigentliche Aushärtung der Kompomere erfolgt wie auch bei den Kompositen alleine durch eine Photopolymerisation, wonach sie gleich im Gegensatz zu den kunststoffmodifizierten Glasionomerzementen voll belastbar sind. Im Laufe der Zeit nimmt die

Kompomerfüllung im Mund Wasser durch Absorption auf. Dieses bewirkt ein Herauslösen von Metallionen aus dem reaktiven Glas, deren Migration und Koordination zu negativ geladenen Karboxylgruppen. Damit vernetzt die gesamte Matrix weiter. Ein Einfluß dieser Reaktion auf die Materialhärte ist gering. Wichtig ist, dass sie eine Fluoridfreisetzung ermöglicht (*Grützner, 1994*). Da die Wasseraufnahme je nach Größe der Restauration bis zur Sättigung mehrere Monate dauern kann, läuft die sekundäre Abbindung von Kompomeren über einen längeren Zeitraum ab. Im Gegensatz zu kunststoffmodifizierten Glasionomerzementen, bei denen beide Abbindreaktionen gleichzeitig verlaufen, erfolgt die analoge Säure-Base-Reaktion bei den Kompomeren zu einem späteren Zeitpunkt. Das Kompomer Dyract nimmt insgesamt maximal 3 Gew.% Wasser auf (*Attin et al., 1995*). Das aufgenommene Wasser führt zur Ausbildung einer hydrogelartigen Substruktur, die für eine langfristige Fluoridabgabe von besonderer Bedeutung ist. Da die Matrix bei Kompomeren weniger hydrophob ist als bei den Kompositen, sind Kompomere besser in der Lage, die Fluoridionen freizugeben.

Die Fluoridfreisetzung von Kompomeren ist wesentlich geringer als die von konventionellen und kunststoffmodifizierten Glasionomerzementen (*Glockmann et al., 1997*). Diesbezüglich wurden Verbesserungen vorgenommen. Ein Fluoridreservoir in den Kompomeren ist das reaktive Glas. Um die gewünschte Fluoridfreisetzung zu erreichen, besteht z. B. Dyract AP zu 72 Gew.% aus einem reaktiven Strontiumaluminiumfluorosilikatglas mit einer mittleren Partikelgröße von 0,8 µm und enthält zusätzlich Strontiumfluorid. Seit Mitte 1995 wird dem Dyract noch Cetylaminhydrofluorid beigelegt, was eine verbesserte initiale Fluoridabgabe garantiert. Compoglass enthält bis zu 63,3 Gew.% Bariumaluminiumfluorosilikatglas und als zusätzliche Fluoridkomponente 9,8 Gew.% Ytterbiumfluorid. Der Anteil der fluoridhaltigen Komponente YtF₃ im Compoglass F wurde auf 11,5 Gew.% erhöht mit dem erwarteten Vorteil der höheren Langzeitfluoridfreisetzung. Die durchschnittliche Partikelgröße wurde in den Kompomeren der zweiten Generation reduziert: im Dyract AP auf 0,8 µm und im Compoglass F auf 0,2 µm (*Grützner & Pflug, 1998*). Die Fluoridfreisetzung konnte durch diese Verringerung der Korngröße des Glases gegenüber Compoglass und Dyract nochmals verbessert werden (*Schneider, 1998*). Bedingt durch den hohen Anteil an Gläsern wurde ebenfalls eine gute Röntgenopazität erreicht.

Für die Reduzierung der Sekundärkaries ist aber nicht die Abgabe von Fluorid in den Speichel entscheidend, sondern die Aufnahme von Fluoridionen in die benachbarte Zahnhartsubstanz. Ob die Fluoridfreisetzungsraten aus Kompomeren zu einer Anreicherung des angrenzenden Zahnschmelzes mit Fluorid führt, wurde an der Universität Chalmers untersucht. Mit Hilfe

der Ionen-Massenspektrometrie wurde die Fluoridkonzentration in Abhängigkeit von der Entfernung vom Füllungsrand gemessen. Als Resultat ergab sich, dass die Werte bei Dyract genauso hoch wie beim konventionellen Glasionomerzement ChemFil Superior (*DeTrey/Dentsply, Konstanz*) waren (*Grützner, 1994*). Weiterhin besitzen die Kompomere wie die Glasionomerzemente das Potential, bei einem Überangebot an Fluoridionen wieder „aufgeladen“ zu werden. Eine daraus resultierende Erhöhung der Fluoridfreisetzung ist aber zeitlich auf nur eine Woche beschränkt (*Gehroldt & Triemer, 1997*).

Während der Lichtpolymerisation findet bei den Kompomeren analog wie bei den Kompositen eine Schrumpfung in einer Größenordnung von 1,5 bis 3% statt. Demgegenüber steht eine Wasseraufnahme von bis ca. 3 Gew.% (*Attin et al., 1995*). Die klinische Relevanz einer nachfolgenden hygroskopischen Expansion läßt sich derzeit nicht eindeutig bewerten (*Höhnk & Hannig, 1998*). In der klinischen Studie von *Haller & Günther* wurde die Randqualität von Kompomer- und Kompositfüllungen der Klasse-II unter Verwendung desselben Einkomponenten-Haftvermittlers verglichen. Die Kompositfüllungen wiesen dabei eine geringere Randspaltbildung auf. Die Kompomerrestorationen zeigten über den Versuchszeitraum von fünf Monaten eine deutliche Verschlechterung des Randschlußverhaltens. Damit sind die Vermutungen widerlegt, wonach die Randspalten durch eine Expansion des Kompomers durch Wasseraufnahme verschlossen werden können (*Haller & Günther, 1998*). Nach dem derzeitigen wissenschaftlichen Kenntnisstand sind Kompomerfüllungen in Klasse-I- und -II-Kavitäten an bleibenden Seitenzähnen nur als Interimsversorgung einzustufen (*Höhnk & Hannig, 1998*).

Aufgrund der bifunktionellen Monomere ihrer Harzmatrix besitzen die Kompomere identisch mit den Glasionomerzementen selbstadhäsive Eigenschaften zur Zahnhartsubstanz, wenn auch in geringerem Maß. Der Adhäsionsmechanismus beruht auf einer ionischen Bindung der Carboxylgruppen mit den Kalziumionen des Hydroxylapatits. Darüber hinaus kommt es zur Bildung von Wasserstoffbrücken mit Kalziumionen der Zahnhartsubstanz (*Schneider, 1998*). Trotz dieser Selbstadhäsion müssen Kompomere immer mit einem entsprechenden Adhäsiv verwendet werden. Die bei der Anwendung von Adhäsiven erreichten Haftwerte sind im Vergleich mit konventionellen und kunststoffmodifizierten Glasionomerzementen vorteilhaft. Von *Abdalla et al. (1997)* durchgeführte klinische Studien ergaben, dass für die Versorgung von kariesbedingten Klasse-V-Kavitäten die Kompomere (Dyract und Compoglass) besser geeignet sind als die kunststoffmodifizierte Glasionomerzemente (Fuji II LC und Vitremer). Bereits nach einem Jahr war eine signifikante Differenz bezüglich Randqualität zwischen kunststoffmodifizierten Glasionomerzementfüllungen und Kompomerrestorationen

festzustellen, die sich nach 2 Jahren verstärkt hat. Klasse-V-Restaurationen mit einem Kompomer zeigten im gesamten Untersuchungsraum keine oder minimale Diskolorationen im Randbereich der Füllungen. Die Indikationsstellung in der Praxis wird bei Kompomeren auf Grund ihrer Materialeigenschaften breiter als bei herkömmlichen Füllungsmaterialien gesehen. *Grützner & Pflug (1998)* fassen die vom Hersteller angegebenen Indikationen für Kompomere tabellarisch zusammen:

Tabelle 1: Indikationsstellung der Kompomere.

Materia l	I,II ohne Okkl.	I,II mit Okkl.	III	IV	V	Milch- zähne	Unter- füllg.	Stumpf aufbau	Inter mediär
Compo glass	--	--	+	--	+	+	--	--	+1
Compo glass F	--	--	+	--	+	+	--	--	+1
Dyract	+	--	+	--	+	+	+	+2	+
Dyract AP	+	+3	+	+	+	+	+	+2	+
Hytac	--	--	+	--	+	--	--		+1

1- Klasse I, II

2- Nicht für Vollkeramikkronen

3- Nicht für sehr große I/II (>2/3 Interkuspidal)

Dyract AP ist derzeit das einzige Kompomer, das für alle Kavitätenklassen als indiziert angegeben wird, wobei es auch zur Herstellung kaukrafttragender Seitenzahnrestaurationen empfohlen wird. Zu beachten ist, dass das Material bei sehr großen Kavitäten, deren Breite 2/3 des Interkuspidalabstands überschreitet, nicht eingesetzt werden sollte (*Grützner & Pflug, 1998*). Im Bereich der Milchzähne sind Kompomere ein idealer Füllungswerkstoff, da sich die initiale Polymerisationsschrumpfung kaum auswirken kann. Bei diesen Indikationen kann in der Regel auf eine Säurekonditionierung, absolute Trockenlegung, sowie zeitaufwendige Mehrschichttechnik verzichtet werden (*Krejci et al., 1994; Schneider, 1998*). Als potentieller Amalgamerzatz wurden Kompomere zurückhaltend diskutiert (*Schneider, 1998; Höhnk & Hannig 1998*). Wo die ganze Dentinoberfläche zum Verbund mit dem Adhäsiv zur Verfügung steht, kann auf eine herkömmliche Unterfüllung verzichtet werden. Lediglich in Fällen einer

Überkappung wird ein härtendes Kalziumhydroxidpräparat gefordert. Aufgrund des Acetongehaltes können PSA-Primer-Adhäsiv-Systeme die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Unterfüllung anlösen. Deshalb ist eine Anwendung von Dyract und Dyract AP nach direkter oder indirekter Pulpaüberkappung zur Zeit kontraindiziert. Der Haftvermittler von Compoglass enthält Wasser als Lösungsmittel, was Vorteile bei der klinischen Anwendung in Kavitäten bringt, die in pulpennahen Bereichen liegen (*Schneider, 1998*).

Die Kompomere sollten jedoch keineswegs bewährte Füllungsmaterialien aus ihren gesicherten Indikationsgebieten verdrängen, sondern stellen eine Alternative durch ihre spezifischen Eigenschaften dar (*Lösche et al., 1996*). Das Hauptindikationsgebiet der Kompomere bei bleibenden Zähnen ist die Versorgung von Klasse-V-Kavitäten, insbesondere von nicht kariösen Zahnhalsdefekten. Die Kompomerrestaurationen von Klasse-V-Läsionen sind besonders gut dokumentiert (*Abdalla et al., 1997*). Nach 3 Jahren wurden Erfolgsraten von über 97% erreicht (*Grützner & Pflug, 1998*). Kompomere weisen in der Regel ein niedrigeres E-Modul als Komposite auf, so dass bei Deformationen des Zahnes im Zervikalbereich infolge okklusaler Belastung eine gewisse „Pufferfunktion“ der Klasse-V-Füllung zu erwarten ist, die sich möglicherweise günstig auf das Randverhalten auswirken kann (*Höhnk & Hannig, 1998*). In der Päodontie umfaßt die Verwendung der Kompomere die definitive Versorgung von Front- und Seitenzahnkavitäten an Milchzähnen. In der Kieferorthopädie bietet das speziell zur Bracketbefestigung entwickelte Kompomer Dyract Ortho (*DeTrey/Dentsply, Konstanz*) eventuell eine Alternative zu den Kompositen. Nach Angaben von *Eberhard et al. (1997)* ist die Haftfestigkeit des Kompomers Dyract Ortho bei vorheriger Schmelzätzung mit 36%iger Phosphorsäure der von Kompositen vergleichbar. Auch ohne vorherige Schmelzätzung wurden bei alleiniger Verwendung spezieller Einkomponentenadhäsivsysteme, wie Prime & Bond 2,0 und PSA, gute Haftwerte für Keramikbrackets erzielt. Kompomere verfügen über die Eigenschaft, Fluoride freizusetzen (*Friedl et al., 1995; Stassinakis et al., 1995; Hotz et al., 1996; Glockmann et al., 1997*). Auf diese Weise soll eine Fluoridierung des umgebenden Schmelzes gewährleistet werden, die dem erhöhtem Kariesrisiko z. B. bei der Behandlung mit festsitzenden Apparaturen entgegenwirken kann (*Eberhard et al., 1997*). Die Anwendung von Kompomeren zur Fissurenversiegelung, eventuell auch unter Ultraschallaktivierung, könnte aufgrund der Ähnlichkeit mit Kompositmaterialien eine Alternative darstellen (*Schiffner & Knop, 1996*). Die spezifischen Material- und Anwendungseigenschaften weisen die Kompomere als eine Materialgruppe mit großem Potential aus und lassen in Zukunft noch weitere Entwicklungen erwarten.

3.3 Fluoridfreisetzung aus Füllungsmaterialien

Die Randspalten von Füllungen gehören zu den Bereichen, in denen sich kariogene Mikroorganismen ansiedeln können. Adhäsive Füllungstherapie und die Anwendung kariostatisch wirkender Materialien könnten einen präventiven Effekt hinsichtlich der Sekundärkaries haben. Füllungsmaterialien, die Fluoride freisetzen, weisen eine geringere Inzidenz und Ausprägung von Sekundärkaries im Füllungsrandbereich auf als Restaurationsmaterialien ohne Fluoridzusatz (*Staehe & Bößmann, 1984; Hick et al., 1986; Svanberg et al., 1992*). Versuche der Fluoridzugabe zu Amalgam scheiterten wegen der ungünstigen Beeinflussung mechanischer Parameter (*Jermain, 1970; Fazzi et al., 1977; Hurst & von Fraunhofer, 1978*). Die Beimischung des Fluorids zum Amalgam führte zu einer Verringerung der Druck- und Zugfestigkeit und zu einer verminderten Resistenz gegenüber Korrosion (*Hurst & von Fraunhofer, 1978*).

Die ersten Beobachtungen wurden im Zusammenhang mit der deutlich verminderten Inzidenz von Sekundärkaries nach Verlusten von Silikatfüllungen im Vergleich zu Amalgam gemacht (*Swartz et al., 1984*). Aufgrund einer Freisetzung von Fluoridionen wird den Glasionomerzementen (*Wilson & Kent, 1972*), ähnlich wie den Silikatzementen, eine antikariogene Wirkung auf den umgebenden Schmelz zugeschrieben (*Kidd, 1978; Maldonado et al., 1978; Swartz, 1984*). Weiterhin wird die gute Haftung von Glasionomerzementen an der Zahnhartsubstanz im Hinblick auf den Füllungsrand als günstig bewertet (*Maldonado et al. 1978; Zumstein & Strub, 1981; Wilson & McLean, 1988*). Neben konventionellen und kunststoffmodifizierten Glasionomerzementen weisen auch Kompomere und manche Komposits Fluoride auf und setzen diese teilweise frei (*Momoi & McCabe, 1993; Glockmann et al., 1997*). Die Fluoridfreisetzung von Kompomeren liegt etwas unter derjenigen von Glasionomerzementen, aber deutlich über der von fluoridfreistellenden Kompositen (*Glockmann et al., 1997*). Kompomerfüllungen zeigen sowohl gegenüber den konventionellen als auch den kunststoffmodifizierten Glasionomerzementrestorationen eine signifikant bessere Randständigkeit (*Hildebrand et al., 1995; Lösche et al., 1996*).

- Hemmung der artifiziellen Karies durch Fluoridfreisetzung *in vitro*

Mit Hilfe der experimentellen Karieserzeugung bei Milchzähnen *in vitro* konnte eine deutliche Hemmung der artifiziellen Demineralisation des Zahnschmelzes in der Umgebung von Glasionomerzementfüllungen nachgewiesen werden (*Staehe & Bößmann, 1984*).

Die Autoren stellten fest, dass der artifizielle kariöse Prozess bei den Milchzähnen *in vitro* nicht bis direkt an die Glasionomerzementfüllung heranreichte. Auch die Tiefenausdehnung der Karies wurde zum Füllungsrand hin deutlich geringer. Bei Verwendung von Kompositen war hingegen der angrenzende Zahnschmelz in gleichem Maße kariesanfällig wie der übrige Schmelz. Die Hypothese, dass von Glasionomerzementfüllungen eine antikariogene Wirkung auf den Schmelz im Bereich des Kavitätenrandes ausgehe, konnte somit *in vitro* experimentell bestätigt werden.

Von *Mayer et al. (1996)* wurde der Einfluss verschiedener plastischer Füllungsmaterialien auf das Demineralisationsverhalten von Zahnschmelz lichtmikroskopisch untersucht. Dazu wurden die Versuchszähne mit Füllungen versorgt und zur Erzeugung einer artifiziellen Schmelzdemineralisation in synthetischem Speichel mit einem pH-Wert von 4,8 für 14 Tage gelagert. Dabei waren bei den chemisch härtenden Glasionomerzementen keine Schmelzdemineralisationen am Kavitätenrand feststellbar. Bei Amalgam- und Kompositfüllungen, die kein Fluorid freisetzen, reichte die Entmineralisationszone bis zum Füllungsrand. Um fluoridfreisetzende Kompomere trat eine Schmelzdemineralisation im Bereich der Kavitätenränder nicht oder in geringerem Maße auf, als in füllungsfernen Schmelzarealen.

Dionysopoulos et al. (1996) beschäftigten sich mit der Bildung artifizieller Karies um fluoridhaltige Restaurationmaterialien. Dazu wurden Testzähne mit Füllungen versehen und für 12 Wochen einer karieserzeugenden Umgebung ausgesetzt. Unter kariogenen Bedingungen waren statistisch signifikante Unterschiede im Schmelz- und im Dentinbereich sowohl bei Glasionomerzementen (Fuji II LC, Vitremer) als auch beim Kompomer Dyract gegenüber dem Komposit Silux zu erkennen. Im Gegensatz zu Amalgam und Komposit lässt sich also für kunststoffmodifizierte Glasionomerzemente und Kompomere eine Demineralisationshemmung nachweisen.

Die verstärkte Fluoridfreisetzung ist auch einer der Gründe für einen Einsatz zahnschonender Präparationsmethoden, wie zum Beispiel der Tunnelpräparation für Glasionomerzementfüllungen (*Hunt, 1984; Knight 1984*). Tunnelpräparation wurde von *McLean* synonym als „interne Präparation“ bezeichnet (*Wilson & McLean, 1988*). Ziel dieser minimalinvasiven Präparation ist, bei weitgehender Schonung der Zahnhartsubstanz auch die okklusale Randleiste zu erhalten. Das Risiko, Karies zu belassen, steigt infolge schlechter einsehbarer Kavitäten deutlich an. Ein solches Vorgehen mag nur dann zu rechtfertigen sein, wenn die Kavität mit einem stark fluoridfreisetzenden Material gefüllt wird (*Forsten, 1994*).

Die Fluoridabgabe von Kompomeren steht im engen Zusammenhang mit dem Vorhandensein fluoridhaltiger Füllstoffe in einer organischen Matrix. Das im Kompomer Dyract integrierte Füllstoffsystem (Strontium-Aluminium-Fluoro-Silikatglas) besitzt 13 Gew.% Fluoridionen und ist geeignet, eine langfristige Fluoridabgabe sicherzustellen (*Grützner, 1994*). Seit Mitte 1995 werden dem Dyract Cetylaminhydrofluoride als sonstige Bestandteile beigelegt, die eine verbesserte initiale Fluoridabgabe garantieren. Im Kompomer Compoglass (*Vivadent, Ellwangen*) werden Ytterbiumfluorid und ein Barium-Aluminium-Fluoro-Silikatglas eingesetzt. Diese Kombination führt zu einer Steigerung der Fluoridfreisetzung. Der Gesamtgehalt an anorganischem Füller im Compoglass liegt bei 79 Gew.%, bzw. 56 Vol.% gegenüber dem Füllstoffgehalt des Dyracts von 72 Gew.% und Dyract AP von 73 Gew.%, entsprechend 47 Vol.%. In den Studien von *Attin et al. (1996)* und *Glockmann et al. (1997)* wies Compoglass im sauren oder neutralen Milieu eine etwas größere Freisetzung von Fluoridionen als Dyract aus. Im Compoglass enthaltenes schwerlösliches YbF_3 (9,8 Gew.%; bzw. im Compoglass F 11,5 Gew.%) dient gleichzeitig als Röntgenkontrastmittel und ist für eine nachhaltige Fluoridabgabe geeignet. In den *in vitro* Studien von *Arends et al. (1988 und 1990)* und *Berger (1995)* konnte bewiesen werden, dass trotz der relativ geringen Menge an Fluoridionen und deren langsamer Freisetzung eine signifikante Fluoridaufnahme in der zur Füllung benachbarten Zahnhartsubstanz festzustellen war. Es wird vermutet, dass aus dem Füllkörper herausgelöstes Fluorid mit der umgebenden Zahnhartsubstanz reagiert (*Retief et al., 1984; Arends et al., 1990*). Nach der Ansicht von *Forsten (1990)* ist allerdings eine effiziente Karieshemmung durch YbF_3 -haltige Füllungsmaterialien über einen längeren Zeitraum fraglich.

- Einfluss des pH-Wertes des Umgebungsmilieus auf die Fluoridfreisetzung

Heute wird der Wirkungsmechanismus von fluoridhaltigen Kariostatika in erster Linie durch die Präsenz von Fluoridionen in der flüssigen Phase auf dem Zahnschmelz insbesondere bei niedrigem pH-Wert erklärt (*Rolla & Saxegaard, 1990; Rolla et al., 1993*).

Bei einem kariogenen Angriff aus einer stoffwechselaktiven Plaque kommt es zu einer Reduktion des pH-Wertes an der Zahnoberfläche. Aus kariesprophylaktischer Sicht wäre daher eine erhöhte Fluoridfreisetzung aus Füllungsmaterialien bei niedrigem pH-Wert im Umgebungsmilieu wünschenswert. *Attin et al. (1996)* fragten bei ihren Untersuchungen nach dem Einfluss des Umgebungsmilieus auf die Fluoridfreisetzung. Dazu wurden Prüfkörper von Dyract, Compoglass und einem konventionellen Glasionomerzement in einer sauren bzw. neutralen Pufferlösung gelagert. Der Fluoridgehalt der Lösungen wurde mit einer

ionenselektiven Fluoridelektrode bestimmt. Die kumulierte Gesamtfluoridfreisetzung war in dieser Studie bei den Kompomeren im sauren Milieu höher als bei konventionellen Glasionomerzementen. Als Ursache der höheren Fluoridfreisetzung bei niedrigerem pH-Wert geben die Autoren eine mögliche chemische Degradation der fluoridhaltigen Resinmatrix bei Kompomeren und gleichzeitige Auflösungserscheinungen an den Oberflächen der fluoridhaltigen Gläser an. Es muss dabei beachtet werden, dass bei den Kompomeren die Glaspartikel silanisiert sind, um eine bessere Vernetzung der Füller mit dem Resinanteil zu erzielen. Es ist nach Ansicht oben genannten Autoren denkbar, dass durch den Angriff des sauren Milieus die Silanverbindungen zerstört und vermehrt Glaspartikel freigelegt und Fluorid freigegeben werden.

In anderen Untersuchungen übertraf die Freisetzung von Fluoridionen aus Glasionomerzementen im Gegensatz zu den Angaben von *Attin et al. (1996)* deutlich diejenige aus Kompomeren (*Abousch et al., 1995; Glockmann et al., 1997*).

Forsten (1994) führte die verstärkte Fluoridfreisetzung aus Glasionomerzementen bei niedrigem pH-Wert auf verstärkte Auflösungserscheinungen dieser Materialgruppe zurück.

In vitro Versuche von *Scheutzel & Ordelheide (1996)* ergaben, dass der Substanzverlust im Kontakt zu sauren Getränken bei Glasionomerzementen deutlich höher liegt als bei Kompomeren (*Schneider, 1998*). Im sauren Milieu setzen die Glasionomerzemente außer dem Anion Fluorid noch andere matrixformende Kationen, wie Natrium, Silicium, Kalzium, Aluminium und Strontium oder Lanthan frei (*Forss, 1993*). *Seppä et al. (1992)* fanden hohe Konzentrationen von Kalzium-Ionen in der flüssigen Phase der Plaque auf den Ketac-Silver-Füllungen. Die Freisetzung von wichtigen matrixformenden Kationen aus Glasionomerzementen im saurem Milieu kann zu Erosionen an den in der Mundhöhle vorhandenen Restaurationen führen.

- Oberflächenphänomene und Fluoridabgabe

Die Oberflächenerosion von Glasionomerzementfüllungen in saurem und neutralem Milieu war Gegenstand der Studie von *Crisp et al. (1980)*. *Wood et al. (1993)* beobachtete die Auflösung von den Ketac fil Restaurationen bei Xerostomie-Patienten nach der Applikation eines Natrium-Gels mit 1,0% Natriumfluorid und einem pH-Wert von 5,8. Aufgrund der erhöhten Löslichkeit der Glasionomerzemente im saurem Milieu wird für die häusliche Anwendung bei Patienten mit Glasionomerzement- und Kompositrestaurationen ein neutrales Natrium Fluorid Gel (0,5% Natriumfluorid und pH-Wert =7,0) empfohlen, da dieses keine oberflächliche Degradation der vorhandenen Füllungen bewirkt (*el-Badrawy et al., 1993*).

Mit der Rolle des pH-Wertes bei der Degradation der Kompomeroberfläche beschäftigte sich eine Untersuchung von *Watts et al. (1995)*. Sie ermittelten in ihrem *in vitro* Versuch, dass die Oberflächenintegrität von Dyract nach 3 Monaten unter neutralen Konditionen exzellent blieb. Im sauren Milieu war die Oberfläche jedoch sichtbar erweicht bei gleichzeitigem Verlust struktureller Ionen (Al, F, Sr, Si, Ca, Ba, P) aus der Glasphase.

Es muss berücksichtigt werden, dass Glasionomerzement-Restaurationen immer eine mehr oder weniger raue Füllungs Oberfläche aufweisen. Dadurch könnte es zu einer vermehrten Anlagerung von kariogenen Mikroorganismen auf der Oberfläche von Glasionomerzement-Restaurationen kommen (*Forss et al., 1991*). Im Gegensatz zu anderen Studien beobachtete *Mjør (1996)* in seiner neueren Untersuchung, dass Füllungen aus Glasionomerzement trotz möglicher Bakterienhemmung durch Fluoridfreisetzung häufiger sekundäre Randkaries aufweisen als Füllungen aus Amalgam oder Komposit.

Jung (1995) hat gezeigt, dass die Oberflächenrauigkeit von Dyract nach der Bearbeitung deutlich unter der von Ketac-Fil, einem Glasionomerzement-Füllungsmaterial, aber über der eines Feinpartikelhybridkomposits (Herculite XR) liegt. Die Nachfolgeprodukte Dyract AP und Compoglass F mit verkleinerter Partikelgröße gegenüber Dyract und Compoglass sich hinsichtlich der Oberflächenqualität wesentlich verbessert worden. In einer Untersuchung bezüglich der Oberflächenqualität von *van Dijken (1996)* entsprach die Qualität von Frontzahnfüllungen aus Dyract nach drei Jahren derjenigen von Hybridkompositen bei einer vereinfachten Anwendungstechnik (keine Randanschrägung und Säurekonditionierung).

Rezk-Lega et al. (1991) haben gezeigt, dass der pH-Wert des Umgebungsmilieus nicht der einzige Faktor ist, der die Fluoridfreisetzung beeinflusst. Die Fluoridabgabe aus den Restaurationsmaterialien *in vivo* ist auch von den Proteinen des Speichels und dessen Pufferkapazität abhängig. Speichelmuzinen, die chemisch Glycoproteine sind, wird ein Einfluss auf De- und Remineralisationsvorgänge am Zahnschmelz zugeschrieben (*Attin et al., 1996*). Unter physiologischen Bedingungen ist Speichel eine an Kalzium-Phosphaten übersättigte Lösung, die eine Schutzfunktion gegenüber demineralisierenden Einflüssen in der Mundhöhle hat. Durch die Benetzung mit Speichel entsteht auf der Zahnoberfläche eine Pellikelschicht aus Speichelproteinen, die den Zahn vor Säureangriffen schützen kann. Es wird andererseits vermutet, dass ein hoher Speichelmuzingehalt die Präzipitation von Kalzium-Phosphaten aus dem Speichel behindert und somit dessen remineralisationsfördernde Wirkung reduziert wird.

Die Fluoridfreisetzung aus Glasionomerzementen und Kompomeren wird auch durch andere Faktoren, wie z. B. die Umgebungstemperatur beeinflusst (*Perrin et al., 1994*).

Da die Fluoridemission eine Funktion der Oberfläche zu sein scheint, spielt die unterschiedliche Partikelgrösse der Füller in den verschiedenen Materialien eine Rolle. Kompomere weisen im Vergleich zu Glasionomerzementen kleinere Füllstoffpartikel auf. Die grössere spezifische Oberfläche der kleinen Partikel ermöglicht eine bessere Reaktivität der Füllkörper mit der umgebenden Lösung und könnte zu einer erhöhten Fluoridfreisetzung beitragen.

In der oben genannten Studie von *Attin et al. (1996)* zeigte Compoglass eine höhere Fluoridabgabe als der herkömmliche Glasionomerzement und als Dyract. Die Ursache mag neben dem ursprünglichen Fluoridgehalt (Dyract 10,2 Gew%, Compoglass 12,54 Gew%, Vivaglass Base 8,40 – 11,2 Gew%) vor allem an der kleineren Füllkörpergrösse liegen. Dass diese Aussage nicht verallgemeinert werden kann, zeigen die Ergebnisse von *Glockmann et al. (1997)*. Vertreter der Werkstoffgruppe der Kompomere, Dyract und Compoglass, setzten im gesamten Versuchszeitraum weniger Fluoridionen frei als die meisten konventionellen und lichthärtenden Glasionomerzemente. Diese Ergebnisse bestätigen Aussagen von *Stassinakis et al. (1995)*. Die Verkleinerung des Füllkörpers bei Dyract AP gegenüber Dyract ging mit einer Erhöhung der Fluoridfreisetzung einher. Weiter enthält Dyract AP als zusätzliche Fluoridquelle Strontiumfluorid. Durch die Reduzierung der durchschnittlichen Partikelgrösse auf 0,8 µm, besitzt Dyract AP offenbar die Fähigkeit zur verbesserten, stabileren Politur, und hat demzufolge eine geringere Oberflächenrauigkeit. Es ist daher nicht zu erwarten, dass der kariesprophylaktische Aspekt der Fluoridfreisetzung aus Kompomeren durch eine vermehrte Anlagerung von Bakterien beeinflusst wird (*Attin et al., 1996*).

Andere Kompomere enthalten ähnliche Fluoridquellen. Genauso führte die Verringerung der Korngrösse des Bariumfluorosilikatglases im Compoglass F gegenüber Compoglass mit der Partikelgrösse zwischen 0,2 und 1,6 µm zur Verbesserung der Oberflächenqualität und Polierbarkeit und einer daraus resultierenden geringeren Plaqueakkumulation und gleichzeitig zu einer Erhöhung der Fluoridfreisetzung. Durch die Veränderung in der Monomerzusammensetzung im Compoglass F wird vom Hersteller auch eine bessere Randdichtigkeit beabsichtigt.

Wie bereits erwähnt wurde, ist die Menge des freigesetzten Fluorids primär von der Grösse der Oberfläche abhängig. *Stassinakis et al. (1995)* untersuchten quader- und kugelförmige Probenkörper aus Glasionomerzementen und Kompomeren. Die kugelförmigen Proben hatten gleiche Volumina aber kleinere Oberflächen als quaderförmige, deshalb ist aus diesen bei allen Materialien weniger Fluorid freigesetzt worden.

- Fluoridfreisetzung und Dauer der Exposition

Es wird angenommen, dass das freigesetzte Fluorid aus dem lokalen Milieu ausgeschwemmt wird. In den Untersuchungen *in vitro* wird deshalb die Lösung, in welche Fluorid gelangt, regelmässig gewechselt. Andere Autoren setzen sogar das zu testende Material einem kontinuierlichen Wasserfluss aus (*Forsten, 1994*). Bei diesen Versuchen war die initiale Fluoridfreisetzung signifikant grösser als in den späteren Perioden (*Glockmann et al., 1997*). Diesen Effekt beschrieben *Cooley et al. (1991)* als „burst effect“. Der initiale Peak geht schnell zurück und mündet in eine niedrigere, aber kontinuierliche Freisetzung (*Yip, 1995*). Die Freisetzung der Fluoridionen erfolgt somit in zwei Phasen, einer initialen kurzzeitigen Abgabe größerer Fluoridmengen von der Oberfläche des Füllungsmaterials und einer Langzeitphase, die auf Diffusionsprozesse zurückzuführen ist (*Takahashi et al., 1993*). Auch *Attin et al. (1996)* haben über dieses Verhalten referiert. Alle untersuchten Materialien zeigten eine während der ersten vier Tage größere Fluoridabgabe pro Tag als während der weiteren Beobachtungszeit. Eine grössere initiale Fluoridfreisetzung war dabei vor allem bei den Kompomeren auffällig, bei denen initial möglicherweise das im Resin vorliegende Fluorid verstärkt freigesetzt wurde.

In einer anderen Studie war die Fluoridabgabe der Kompomere Compoglass und Dyract gegenüber den geprüften konventionellen und kunststoffmodifizierten Glasionomerzementen initial deutlich geringer (*Glockmann et al., 1997*).

- Wiederaufladung von Füllungsmaterialien mit Fluorid (Batterieeffekt)

Wie bereits in früheren Studien festgestellt wurde, ist die Fluoridabgabe aus Füllungsmaterialien mit zunehmender Beobachtungsdauer deutlich verringert (*Arends & Ruben, 1988*). Dieser Effekt kann allerdings bei Glasionomerzementen durch die Möglichkeit, sich mit Fluorid aus der Umgebung wieder aufzuladen, kompensiert werden (*Hatibovic-Kofman & Koch 1991; Daiz-Arnold et al., 1995*). In der *in vitro* Studie von *Gehroldt & Triemer (1997)* konnte nachgewiesen werden, dass sowohl die chemisch- als auch die sog. „lichthärtenden“ (kunststoffmodifizierten) Glasionomerzemente und Kompomere in der Lage sind, Fluorid aus Zahnpasten und Gelen aufzunehmen und über einen Zeitraum von einer bis zu drei Wochen wieder abzugeben. Die Fluoridspeicherung konnte bei der Anwendung von sehr hohen Fluoridkonzentrationen bereits nach einmaliger Behandlung der Proben mit einem fluoridhaltigen Gel (fluoridhaltiges Gel mit 3,032% Olaflur, 2,210% NaF, 0,287% Dectaflur; Gesamtfluoridgehalt: 12 500 ppm; Fluorid-Lösung mit 2% NaF bzw. Fluorid-Gel mit 1,25% F⁻) zu einer vorübergehend höheren Fluoridfreisetzung als initial führen (*Lorenz, 2001*).

Dagegen konnte bei der Behandlung der Proben mit Schwarztee (2,02 ppm F⁻) bzw. Mineralwasser (3,31 ppm F⁻) keine Fluoridspeicherung beobachtet werden.

Forsten (1990, 1991, 1995) untersuchte in mehreren Versuchsreihen die Fluoridfreisetzung und Fluoridaufnahme von Glasionomerzementen bzw. Kompomeren. Nach der Behandlung der Glasionomerzemente mit einer 50 ppm Fluoridlösung zeigten die Proben eine Verdopplung der Fluoridabgabe. Dieser dynamische Prozess der Fluoridfreisetzung und Wiederaufnahme bei Glasionomerzementen ist auch von *Creanor et al. (1994 und 1995)* beobachtet worden. Allerdings ist die erhöhte Fluoridabgabe nach Wiederaufladung zeitlich auf etwa eine Woche beschränkt (*Gehroldt & Triemer, 1997*).

Die Balance zwischen initialer Fluoridbindungs- und Freisetzungskapazität von Restaurationsmaterialien war Ziel einer Untersuchung von *De Witte et al. (1996)* (zit. bei *Schneider, 1998*). Dabei wurde die kritische Fluoridkonzentration einer wässrigen Lösung bestimmt, bei der Fluoridaufnahme und -abgabe balanciert waren. Für Dyract war diese Konzentration minimal. Die Fluoridabgabekapazität scheint also durch Kunststoffkomponenten der Füllungsmaterialien verringert zu werden. *Davies et al. (1995)* verglichen Fluoridfreisetzung und -absorption von zwei Glasionomerzementen mit zwei Kompomeren. Die Werte bei Dyract waren minimal, dabei zeigte Dyract jedoch die geringsten Veränderungen im Gesamtgewicht der Proben.

Lavis et al. (1995) stellten in ihren Untersuchungen an Dyract fest, dass die Löslichkeit des Materials (Gewichtsveränderung) in Abhängigkeit vom Lösungsmedium steht. Im destillierten Wasser (pH=7,0) und auch im leicht sauren Medium (pH=5,0) nahmen die Dyract-Proben während zwei bis fünf Wochen an Gewicht zu, um dann bis zum Untersuchungsende unter das Ausgangsgewicht zu fallen. Auch die Fluoridfreisetzung hatte eine Spitze nach etwa 1 Woche, um dann weitestgehend konstante Werte zu zeigen. Jedoch verhielten sich die Proben im sauren Medium (pH=3,0) grundsätzlich anders: sie verloren schon in den ersten Wochen rapide an Gewicht, zeigten aber auch deutlich höhere Fluoridfreisetzung über die gesamte Versuchsdauer.

Nach einer Angabe von *Forsten (1995)*, besitzt das Kompomer Dyract die Eigenschaft der Wiederaufladung mit Fluoridionen nicht. Es wäre daher anzunehmen, dass der Fluoridanteil im Resin der Kompomere durch eine Fluoridierung der Kompomer-Materialien nicht wiederhergestellt werden kann, sondern dass nur eine Wiederaufladung der Glasfüller mit Fluorid möglich ist. Die Ergebnisse von *Forsten (1995)* konnten allerdings in einer anderen Studie von *Gehroldt & Triemer (1997)* zumindest für das Kompomer Compoglass nicht bestätigt werden. Nach siebenmaliger Behandlung der Prüfkörper von Compoglass mit

fluoridhaltigen Elmex-Gelee mit 1,85% Olaflur verdoppelte sich die abgegebene Menge Fluoridionen. *Reich et al. (1996)* geben an, dass die Touchierung der Proben von Compoglass und Dyract mit hochkonzentrierten Fluoridpräparaten eine erneute Auffüllung des Fluoridreservoirs erbrachten, wobei die Applikation von Duraphat besonders effektiv war (*zit. bei Schneider, 1998*).

- antibakterieller Effekt durch Fluoridfreisetzung

Neben dem kariostatischen Effekt auf die Zahnhartsubstanz, bzw. des vorgelagerten Milieus, kann die Freisetzung von Fluoridionen aus Füllungsmaterialien eine Hemmung des Wachstums von Bakterien bewirken (*Forss et al., 1991; Hallgren et al., 1992; Seppä et al. 1992; Benelli et al., 1993*). Das Wachstum von Kolonien des *Streptococcus mutans* in Plaque wird klinisch von Glasionomerzementen gehemmt (*Svanberg et al., 1990; Forss et al., 1991*). Es wird vermutet, dass auch die Adhäsion von Bakterien an der Füllungsoberfläche durch die Fluoridfreisetzung beeinflusst wird (*Palenik et al., 1992*). Damit würde der durch die Einlagerung von Fluorid aus dem Füllungsmaterial in die benachbarte Zahnhartsubstanz erzielte kariespräventive Effekt vom fluoridfreisetzenden Füllungsmaterial noch zusätzlich unterstützt.

Friedl et al. (1995) untersuchten in diesem Zusammenhang die Wirkung der Glasionomerzemente und Dyract auf *Streptococcus-mutans*-Kolonien. Jedes der getesteten Füllungsmaterialien verursachte eine Reduzierung des Bakterienwachstums. Die Bakterienhemmung sank jedoch in ähnlichem Maße wie die Fluoridfreisetzung. In der *in vivo* Studie von *Forss et al. (1995)* konnten keine signifikanten Unterschiede mehr zwischen Proportionen von *Streptococcus mutans* und Laktobazillen in der Plaque auf den drei Jahre alten Glasionomerzementfüllungen und auf der kontralateralen Seite der Mundhöhle festgestellt werden. Die Behandlung von Füllungen mit dem 1,2%-igen Fluoridgel brachte ebenso keinen Effekt. Auch *van Dijken et al. (1991)* konnten keine Hemmung von *Streptococcus mutans* und Laktobazillen in der Plaque auf einjährigen Glasionomerzement-füllungen nachweisen.

Die Ursache für die Bakterienhemmung scheint die hohe initiale Fluoridfreisetzung zu sein. *Seppä et al. (1993)* beobachteten bei *in vitro* Versuchen die verminderte Säureproduktion von *Streptococcus mutans* auf den frisch angemischten Glasionomerzementen innerhalb der ersten 24 Stunden. Bereits nach 4 Wochen war jedoch kein antibakterieller Effekt mehr nachweisbar.

Nach Angaben von *DeSchepper et al. (1989)* liegt die notwendige Mindestkonzentration von freigesetzten Fluoridionen für eine Wachstumshemmung von *Streptococcus mutans* bei 20 ppm, unter der Voraussetzung eines pH-Wertes von 5,0. Die Applikation von hochfluoridhaltigen Präparaten auf alte Füllungen kann den antimikrobiellen Effekt der Glasionomerezemente prolongieren (*Seppä et al., 1993*).

Die oben beschriebenen protektiven Einflüsse von freigesetzten Fluoridionen aus adhäsiven Restaurationsmaterialien auf die Demineralisation und auf das Bakterienwachstum schaffen günstige Bedingungen, einer Sekundärkaries langfristig vorzubeugen.

4 Materialien und Methoden

4.1 Testmaterialien

Die Charakterisierung der verwendeten Testwerkstoffe erfolgte auf der Grundlage von Herstellerangaben.

4.1.1 Konventioneller Glasionomerzement – Pulver-Flüssigkeit-Präparat

Ketac Fil Aplicap (ESPE/Seefeld) : vordosiert in Applikationskapsel;

Ch.-B./Lot No. 026 12704

Ch.-B./Lot No. 024 13730

Zusammensetzung des Pulvers:	- Sr-Al-La-Fluorosilikatglas	>99,98
	- Pigmente	< 0,02
Zusammensetzung der Flüssigkeit:	- Copolymersäure	33,50
	- Weinsäure	9,10
	- Wasser	57,40
Zusammensetzung des angemischten Glasionomerzementes:		
	- Sr-Al-La-Fluorosilikatglas	76,17
	- Pigmente	0,01
	- Copolymersäure	7,98
	- Weinsäure	2,17
	- Wasser	13,67

Das Pulver/Flüssigkeitsverhältnis liegt bei 3,2:1.

Indikationen: - Füllungen im Milchgebiß
 - Zahnhalsläsionen (Klasse V)
 - temporäre Füllungen
 - erweiterte Fissurenversiegelung
 - Füllungen nach der Tunnelpräparation

4.1.2 Versiegelungslack

Ketac glaze (ESPE/Seefeld): lichthärtend; Ch. B. 0078

Indikation: Oberflächenversiegelung von Dentin, Glasionomerzement, Amalgam, Fixierung von Verschlußmaterialien.

4.1.3 Kompomere – Einkomponenten-Materialien

Hytac (ESPE/Seefeld): Kompomer; Los/Lot 001; 002

Zusammensetzung:

- Ca-Al-Zn-Fluoroglas
- Yttriumtrifluorid (für die Röntgensichtbarkeit)
- Silicat (disperses SiO₂)
- Comonomere
- Pigmente
- Initiatoren (für die Lichtpolymerisierung)
- Stabilisatoren

Für die innovative Harzmatrix von Hytac werden Monomere mit einer doppelten chemischen Funktionalität verwendet. Die Moleküle besitzen sowohl Methacrylatgruppen, die einer radikalischen Polymerisation zugänglich sind, als auch Carboxylatgruppen (-COOH).

Neben der Harzmatrix werden die Kompomer-Eigenschaften durch das reaktive Silikatglass bestimmt. Hytac besteht zu 66 Gew.% aus einem gemahlenen Ca-Al-Zn-Fluoroglas (mittlere Partikelgröße: 5 µm).

Der Haftvermittler Hytac OSB schafft die Basis für eine hohe Adhäsion an Schmelz und Dentin. Hytac OSB ist Primer und Adhäsiv zugleich und eignet sich für die Anwendung auf feuchtem Dentin. Es penetriert die Dentinoberfläche und benetzt auch die Schmelzoberfläche wirkungsvoll. Bestandteile des Haftvermittlers:

- Comonomere
- Initiatoren
- Aceton (Lösungsmittel)
- Stabilisatoren

Indikationen:

- Milchzahnfüllungen
- Füllungen der Kavitäten-Klasse III und V
- Temporäre Füllungen der Klassen I und II
- Füllungen bei zervikalen Erosionen und Abrasionen
(keilförmigen Defekten)

Compoglass (Vivadent/Ellwangen): Microhybrid-Kompomer; Ch. B. 823187

Ein lichthärtendes Füllungsmaterial auf Kompomerbasis vereinigt die Reaktionsmechanismen von Komposit und Glasionomerezement. Durch die Kombination des cycloaliphatischen DCDMA-Monomers mit aus Komposit- und Glasionomertechnologie bewährten Füllern wird eine zusätzliche Verbesserung physikalischer Eigenschaften erreicht.

Zusammensetzung: Monomere: - Bis-GMA	3,2 Gew.%
- UDMA (Urethandimethacrylat)	7,2 Gew.%
- PEGMA (Polyethylenglycoldimethacrilat)	4,2 Gew.%
- Cycloaliphat. Dicarbonsäure-DMA	6,2 Gew.%
Füllstoffe: - Mischoxid, silanisiert	5,9 Gew.%
- Ytterbiumtrifluorid	9,8 Gew.%
- Ba-Al-Fluorosilikatglas	63,3 Gew.%

Der empfohlene Haftvermittler ist das Einkomponenten-Adhäsiv SYNTAC Single-Component. Die Haftung wird ohne Schmelzätzung oder Kofferdam erreicht und ist auch auf feuchtem, speichelfreiem Dentin gewährleistet. Dies ist gerade bei der Kinderbehandlung von Bedeutung. Der Haftvermittler SYNTAC Single-Component enthält Wasser als Lösungsmittel. Dies bietet den Vorteil, dass der Haftvermittler zwischen den beiden Applikationen nicht verdunsten kann. Damit ist eine gleichbleibende Konzentration des Adhäsivs gewährleistet. SYNTAC Single-Component penetriert sowohl in die Dentintubuli als auch in das intertubuläre wie peritubuläre Dentin und bildet ein Polymernetz zwischen den freigelegten Kollagenfasern; es entstehen zusätzliche Ionenkomplexe. Daraus resultieren hohe Haftwerte zwischen Füllungsmaterial und Zahnschmelze. Im SYNTAC Single-Component ist Ammoniumfluorid enthalten.

Compoglass F (Vivadent/Ellwagwien): Microhybrid-Kompomer; Ch. B. 824620

Compoglass F ist eine Weiterentwicklung von Compoglass.

Zusammensetzung:	- Urethandimethacrylat	11,5
	- Polyethylenglycoldimethacrylat	4,6
	- Cycloaliphat. Dicarbonsäuredimethacrylat	6,6
	- Mischoxid, silanisiert	5,9
	- Ytterbiumtrifluorid	11,5
	- Ba-Al-Fluorosilikatglas, silanisiert	59,6
	- Katalysatoren, Stabilisatoren und Pigmente	0,3

Speziell an der Füllerkomposition des Feinpartikel-Hybrid-Kompomers Compoglass F wurden Optimierungen vorgenommen. Eine Verkleinerung der durchschnittlichen Füllergöße hat eine vereinfachte Polierbarkeit und eine verbesserte Oberflächengüte zur Folge. Durch die spezielle Füllerkombination (Zusatz von Sphärosil) besitzt Compoglass F eine geschmeidige Konsistenz, ist sehr gut modellierbar und dabei standfest. Wie für Compoglass wird auch für

Compoglass F das Einkomponenten-Adhäsiv SYNTAC Single-Component als Haftmittler empfohlen. Indikationen:

- Füllungen der Kavitäten-Klasse V
- Füllungen der Kavitäten-Klasse III
- Milchzahnfüllungen
- temporäre Versorgung von Kavitäten der Klassen I und II im bleibenden Gebiß
- Fissurenversiegelung

Dyract (*De Trey/Dentsply/Konstanz*): Kompomer; Lot: 9607191

Dyract besteht aus einem anorganischen Teil (ätzbares, röntgenopakes Fluoro-Silikat-Glas und eine kristalline Fluoridverbindung) in einer organischen Matrix aus säurehaltigen, polymerisierbaren Monomeren und anderen lichthärtenden Polymeren.

Zusammensetzung:

- UDMA Harz
(2,7,7,9,15 Pentamethyl-4,13-Dioxo-3,14-Dioxa-5,12-Diaza-Hexadecan-1,16-Dialdimethacrylat)
- TCB Harz
(Diester des 2-Hydroxyethylmethacrylats und der Butan-1,2,3,4-Tetracarbonsäure)
- Strontiumfluorosilikatglas
(Strontium-Aluminium-Natrium-Fluoro-Phosphorsilikat)
- Initiatoren (Kampferchinon)
- Stabilisatoren
(4-Ethyl-Dimethyl-Aminobenzoat, Butyliertes Hydroxytoluen, 2-Hydro-4-Methoxy-Benzophenon)

Wie dargestellt, enthält das Füllungsmaterial zwei Harze, aus denen die Matrix der Paste besteht. Das Urethandimethacrylat (UDMA-Monomer) ist als Bestandteil dentaler Werkstoffe bekannt. Der Bestandteil, der im wesentlichen zu dem innovativen Charakter von Dyract beiträgt, wird als TCB-Harz bezeichnet. Für die Bildung eines neuen Monomers hat man Butan-Tetracarbonsäure und Hydroxyethyl-Methacrylat miteinander zur Reaktion gebracht. Jedes Molekül des daraus resultierenden Harzes enthält sowohl zwei Methacrylat- als auch zwei Carboxylgruppen (-COOH). Hierdurch kann das Monomer auf der einen Seite, wie jedes andere mit Methacrylat terminierte Harz, Vernetzungen eingehen, wenn es durch radikalische Polymerisation initiiert wird, und zum anderen kann in Anwesenheit von Wasser und Metall-

Kationen eine Säure-Base-Reaktion stattfinden, die zur Salzbildung führt.

Das reaktive Silikatglas ist ein Bestandteil in konventionellen Glasionomerkementen und für die Eigenschaften des Kompomers wichtig. Das fein gemahlene Glas hat eine durchschnittliche Partikelgröße von 2,5 µm und enthält 13 Gew.% Fluoride. In Dyract macht dieses Glas 72 Gew.% der Gesamtmasse aus. Dem Material werden ausserdem Initiatoren und Stabilisatoren hinzugefügt, um die Lichtpolymerisation zum gewünschten Zeitpunkt in ausreichendem Maße zu ermöglichen. Dyract-PSA Prime/Adhesive enthält adhäsionsfördernde Monomere und Cetylaminhydrofluorid in einer Acetonlösung.

Das Einkomponenten-Adhäsiv besteht aus drei verschiedenen Harzen, einem Lösungsmittel und einem Lichtinitiator. PENTA ist eine Substanz, die im wesentlichen für die Bildung von ionischen Verbindungen mit den anorganischen Bestandteilen des Zahnes verantwortlich ist, während TEGDMA und ein elastisches Harz, welches speziell zu diesem Zweck hergestellt worden ist, den Grad der Vernetzung unter den verschiedenen Monomeren und die Elastizität des ausgehärteten PSA Prime/Adhesive bestimmen.

Dyract AP (*De Trey/Dentsply/Konstanz*): Kompomer; Lot: 9702000379

Mit der Einführung von Dyract AP zur Internationalen Dentalschau 1997 in Köln hat *Dentsply DeTrey* einen neuen, weiteren Schritt auf dem Weg der kontinuierlichen Weiterentwicklung getan.

Zusammensetzung:

- UDMA Harz (Urethandimethacrylat)
- TCB Harz (Produkt der Reaktion Butan-Tetracarbonsäure und Hydroxyethylmethacrylat)
- Strontiumfluorosilikatglas
- Strontiumfluorid
- Photoinitiatoren
- Stabilisatoren

Die durchschnittliche Partikelgröße vom Silikatglas in Dyract AP ist auf 0,8 µm reduziert worden. Das führt zu einer grösseren Widerstandsfähigkeit, einem geringeren Verschleiss, einer grösseren Fluoridfreisetzung und der Fähigkeit zur verbesserten und stabileren Politur.

Die organische Matrix wurde modifiziert durch die Addition einer geringen Menge eines hochvernetzenden Monomers. Dies führt zu einer erheblichen Zunahme im Bereich der Härte und Widerstandsfähigkeit der Matrix. Schließlich wurde das Polymerisationssystem mit gleicher Zielsetzung modifiziert.

Das Adhäsiv Prime & Bond 2.1 besteht aus: - Dimethacrylat Harz

- PENTA
- Photoinitiatoren
- Stabilisatoren
- Cetylaminhydrofluorid
- Aceton

Indikationen:

- Restauration von Kavitäten der Klasse V und zervikalen Abrasionen und Erosionen
- Restauration von Kavitäten der Klasse III
- Restauration von Klasse I und II-Kavitäten bei Milchmolaren
- Fissurenversiegelung

4.2 Methoden

4.2.1 Prinzipielle Versuchsanordnung

- Herstellung der Probekörper

Von jedem untersuchten Material wurden für jede der 5 Messreihen (siehe „Spezielle Versuchsanordnung“) jeweils 10 zylindrische Probekörper mit einem Durchmesser $d=7\text{mm}$ und einer Höhe $h=2\text{mm}$ hergestellt, deren Oberfläche 121mm^2 und deren Volumen 77mm^3 beträgt. Die Testmaterialien wurden in Teflonplatten mit 2 mm starken Vertiefungen eingebracht. Im Unterschied zu den o. g. Probekörpern wurde in Kapseln vordosiertes Ketac Fil Aplicap in dem Kapselmischgerät CAPMIX (ESPE) 10 Sekunden angemischt und anschließend in die o. g. Schablonen eingebracht, mit Polyethylenfolien abgedeckt und zwischen zwei Glasplatten gepresst. Analog wurde, abgesehen vom Anmischen, mit den Einkomponenten-Materialien verfahren. Die Kompomere wurden daraufhin sofort von beiden Seiten mit dem Polymerisationsgerät OPTILUX 401 jeweils 60 Sekunden mit Licht im Wellenlängenbereich von 430 bis 520 nm ausgehärtet und direkt im Anschluß daran aus der Schablone herausgelöst. Anschließend wurden die Probekörper aus Kompomeren 30 Minuten bei 80% Luftfeuchtigkeit gelagert. Vorhandene Materialüberschüsse wurden mit Schleifpapier der Körnung 1000 entfernt.

Die Probekörper aus dem Glasionomerzement Ketac Fil wurden erst nach 5 Minuten Abbindezeit aus der Schablone herausgelöst. Die abgebundenen Probekörper wurden

zunächst 24h in feuchtem Milieu bei einer Temperatur von 37°C gelagert und dann mit Schleifpapier der Körnung 1000 geglättet. Eine Hälfte von Proben aus Ketac Fil (50 Proben, jeweils 10 für die 5 Messreihen) wurden mit dem Versiegelungslack **Ketac glaze** (ESPE/Seefeld) überzogen, dessen Polymerisation mit dem Polymerisationsgerät OPTILUX 401 (Kerr) 40 Sekunden mit Licht im Wellenlängenbereich von 430 bis 520 nm erfolgte.

-Lagerung

Für jeweils 10 Proben jeden Materials wurde die Fluoridfreisetzung in unterschiedlichen Lagerungsmedien untersucht.

Folgende Lagerungsmedien wurden verwendet (die Zusammensetzungen der Lösungen sind dargestellt):

Künstlicher Speichel pH-Wert 4,0 bzw. 6,8

Die grundsätzliche Zusammensetzung des künstlichen Speichels wurde von *Fusayama (1963)* wie folgt angegeben:

NaCl	0,400g
KCl	0,400g
CaCl ₂ × H ₂ O	0,795g
NaH ₂ PO ₄ × H ₂ O	0,690g
Na ₂ S × 9H ₂ O	0,005g
Aqua destillata ad	1000,0g

Der jeweilige pH-Wert wurde mit 0,01 M HCl eingestellt.

Phosphat-Pufferlösung pH-Wert 4,0

0,015 M Di-Natrium-Hydrogen-phosphat

0,07 M Natriumchlorid

0,0218 M L(+)-Milchsäure

(0,01 M HCl, zur Einstellung des exakten pH-Wertes)

Phosphat-Pufferlösung pH-Wert 6,8

0,01 M Di-Natrium-hydrogen-phosphat

0,14 M Natriumchlorid

(0,01 M HCl, zur Einstellung des exakten pH-Wertes)

Aqua bidestillata pH-Wert 7,0

Wasser dissoziiert in Wasserstoffionen und Hydroxidionen. Ein pH von 7 wird bei 25° als neutral betrachtet, weil die Aktivitäten der Wasserstoff- und Hydroxidionen gleich sind.

Dekomplexierer: Für Routinemessungen der Fluoridabgabe aus Glasionomorzementen

wurde TISAB II verwendet: 57ml Eisessig

58g NaCl

4g CDTA

pH-Wert = 5,0-5,5

Für Messungen geringerer Fluoridmengen (der Fluoridfreisetzung aus Kompomeren) wurde

Low-Level TISAB genommen: 57ml Eisessig

58g NaCl

pH-Wert = 5,0

Der jeweilige pH-Wert wurde mit 5 M NaOH eingestellt.

Die Messung der Fluoridkonzentration der Testlösungen erfolgte täglich in der ersten

Untersuchungswoche, dann wöchentlich, bzw. monatlich und zum Schluß vierteljährlich bis zur 96. Woche (Abbildung 1).

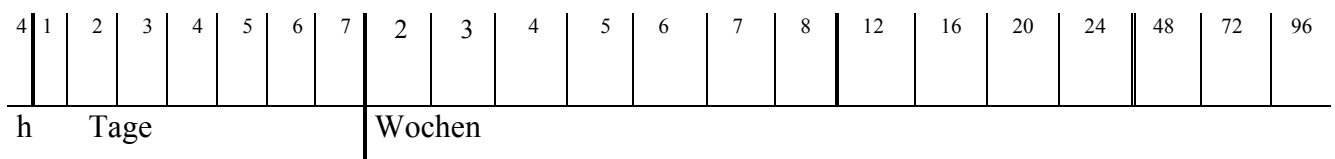


Abbildung 1: Zeitschiene zur Durchführung der Messung freigesetzten Fluoridionen ab Versuchsbeginn.

Nach 4 Stunden, weiteren 20 Stunden (gesamt 1 Tag) und 2,3,4,5,6, bzw. 7 Tagen, dann nach 2,3,4,5,6,7,8, bzw. 12,16,20,24,48 und 72 Wochen ab Versuchsbeginn wurden die Prüfkörper aus der Testlösung entnommen und in 1 ml Aqua bidestillata gespült. Die Spülung erfolgte, um auch die angelagerten Fluoridionen von der Oberfläche der Proben für die Messung zu gewinnen. Daher wurde die Spüllflüssigkeit (1 ml) den 2 ml Lagerungsmedien zugeführt. Für die Fluorid-Bestimmungen ergab sich somit eine Ausgangsmenge von 3 ml Prüflüssigkeit. Die Messung der Fluoridkonzentration der Testlösungen erfolgte bei 22 – 25°C.

Die Probekörper wurden einzeln in Polyethylenröhrchen, die mit 2 ml der entsprechenden Lösung gefüllt waren, im Wärmeofen bei 37°C aufbewahrt. Um ein Verdunsten eines Teils der Testlösung auszuschließen, wurden die verschlossenen Röhrchen zusätzlich in eine „feuchte Kammer“ gestellt. Jeder der 10 Prüfkörper eines Materials wurde einzeln gelagert.

Messung der Fluorid-Konzentration

Von den 3 ml Prüfflüssigkeit (2 ml Lagerungsmedium + 1 ml Spülfüssigkeit) wurden 0,6 ml in ein Polyethylen-Reagenzröhrchen gefüllt und mit 0,6 ml TISAB II, Kat.-Nr. 94-09-09 (*Orion Research Co.*) oder Low-Level TISAB vermischt. Die TISAB-Lösungen dienen zur Einstellung der Gesamtionenstärke. Diese Messlösung wurde während der gesamten Messung mittels des Magnetrührgerätes VARIOMAG (Elektronicrührer Order Nr. 90750) gerührt. Mit Hilfe von TISAB werden die Fluoridionen in der Messlösung dekomplexiert sowie ein konstanter Ionenstärke-Hintergrund und ein pH-Wert zwischen 5,0 und 5,5 eingestellt.

Der Fluoridgehalt jeder Testlösung wurde nach Zugabe von TISAB II oder Low-Level TISAB mit einer ionenselektiven Fluoridelektrode (Orion Modell 96-09) bestimmt.

Um temperaturabhängige Schwankungen bei der Messung auszuschließen, wurden alle zur Untersuchung benötigten Lösungen auf eine Temperatur von 25°C abgekühlt.

Die Messung der Fluoridkonzentration erfolgte mit dem Ionometer Orion Modell 920A.

Kalibrierungen werden in einer Reihe von Standardlösungen vorgenommen. Wenn die erwartete Probenkonzentration innerhalb des nichtlinearen Reaktionsbereichs der Elektrode liegt, wird mindestens eine Drei-Punkt-Kalibrierung empfohlen, um die nichtlineare Reaktion der Elektrode auszugleichen. Dies entsprach dem Vorgehen in dieser Studie.

Zur Kalibrierung wurden drei Standardkonzentrationen von 10^{-2} M, 10^{-3} M und 10^{-4} M Fluorid durch 10-, 100-, bzw. 1000-fache Verdünnung des 0,1M Natrium-Fluorid-Standards (*Orion* Kat. Nr. 94-09-06) hergestellt, die der Eichung des Meßgerätes dienen.

1 T 0,1M Fluoridstandard + 9 T H_2O = A-Eichlösung = 10^{-2} M = 190 ppm F^{-}

1 T A-Eichlösung + 9 T H_2O = B-Eichlösung = 10^{-3} M = 19 ppm F^{-}

1 T B-Eichlösung + 9 T H_2O = C-Eichlösung = 10^{-4} M = 1,9 ppm F^{-}

Nach Kalibrierung des Meßgerätes wurden die Fluoridkonzentrationen der Testlösungen bestimmt. Jeder Testlösung wurden Ionenstärken-Regler (TISAB) hinzugefügt, um sicherzustellen, dass Proben und Standardlösungen eine ähnliche Ionenstärke und den richtigen pH-Wert haben. Die Konzentration der Fluoridionen in der Prüflösung läßt sich anhand des Potentialunterschieds messen, der zwischen der Sensor- und der Bezugselektrode entstanden ist. Das wesentliche Element der fluoridsensitiven Sonde ist eine Lanthan-Fluorid-Einkristallmembran. Dieser Kristall ist ein Ionenleiter, in dem nur Fluoridionen beweglich sind. Bei Kontakt mit einer Fluoridlösung bildet sich an der Sensormembran-Oberfläche ein Elektrodenpotential E . Das Membranpotential verändert sich mit der Konzentration der zu

messenden Fluoridionen. Die Größe des Potentials wird in mV gemessen und steht in Beziehung zur Konzentration der Fluoridionen. Um die mengenmäßige Veränderung des Sensormembranpotentials zu vergleichen, ist ein zweites, sich nicht veränderndes Potential erforderlich. Diese Funktion wird von einer Bezugselektrode übernommen. Der Stromkreis zwischen der Probelösung und der Bezugselektrode wird durch eine Fülllösung geschlossen. Die Kontaktstelle zwischen der Probe und der Fülllösung ist das Diaphragma. An der Kontaktstelle entsteht ein flüssiges Diaphragmapotential, das minimiert werden sollte, um eine genaue Messung zu erhalten. Flüssige Diaphragmapotentiale entstehen, wenn sich die Ionen in Lösungen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit bewegen. Die ionenselektive Fluoridelektrode benutzt eine Schliff-Diaphragmakonstruktion, da diese eine besondere Strömungsgeschwindigkeit der Bezugsfülllösung in der Probe ermöglicht. Die gleichgebliebene Strömungsgeschwindigkeit erzeugt stabile Bezugspotentiale. Die Bezugselektrode ist bei fluoridsensitiven Sonden in das Elektrodengehäuse eingebaut; diese Elektroden werden Kombinationselektroden genannt. Der Anwender hat den Vorteil, mit nur einer Elektrode zu arbeiten. Eine Kombinationselektrode stellt ein optimiertes System dar, weil das Bezugssystem speziell für ein Sensorelement konstruiert wurde. An der Bezugselektroden-Kontaktstelle, an der sich die Probe und die Fülllösung vermischen, entsteht ein flüssiges Kontaktstellenpotential. Es ist notwendig, daß in der Kontaktstelle ständig eine kleine Menge Bezugsfülllösung in der Probe abfließt. Die Fließgeschwindigkeit muß gerade hoch genug sein, um der Rückdiffusion der Fluorionen in der Kontaktstelle entgegenzuwirken. Die Elektrode, die den obigen Anforderungen am besten gerecht wird, benutzt ein Schliff-Diaphragma, durch dieses wird so lange ein ständiger Fluß sichergestellt, wie die Fülllösung in der Bezugselektrode verglichen mit dem Probenniveau auf einem höheren Stand ist. Für die Fluoridelektrode wird die Referenzlösung *Orion 90-00-01* verwendet. Die Zusammensetzung der Bezugsfülllösung soll für jede einzelne Applikation ein minimales Kontaktstellenpotential erzeugen. Durch die Minimierung der Auswirkungen von Proben temperaturveränderungen verbessert die Bezugsfülllösung die Elektrodenstabilität, wodurch die Meßgenauigkeit erhöht wird. Zwischen der Sensor- und Referenzelektrode wird ein Potentialunterschied entstehen. In dem Maß, in dem die Konzentration der Fluoridionen an der Sensorelektrode variiert, variiert auch das zwischen den beiden Elektroden gemessene Potential. Über ein Digitalvoltmeter wird die Potentialdifferenz zu einem konstanten Referenzpotential E° bestimmt. Sie ist proportional zum Logarithmus der Konzentration der gelösten Fluoridionen A (siehe Nernst'sche Gleichung).

Gleichung nach Nernst: $E = E^{\circ} + S \log A$

Dabei ist S eine temperaturabhängige Konstante, die als Elektrodensteilheit bezeichnet wird.

Die Elektrodensteilheit ist eine Messung der Elektrodenreaktion auf das Ion, das nachgewiesen wird (Fluoridion).

Das Elektrodenverhalten hängt von der Temperatur ab. Wenn die Temperatur gleich 25° ist, ist die Steilheit 59 mV.

Die Elektrodensteilheit wird durch Kalibrierung überprüft und darf für die Messung der Fluoridkonzentration zwischen 54 mV und maximal 60 mV variieren.

E ist das gemessene Potential der Sensorelektrode, E° betrifft die Bezugselektrode und A ist die Aktivität der gemessenen Fluoridionen. Mit Hilfe der Eichlösungen, die vorgegebene Fluoridmengen enthalten, kann aus dem gemessenen Elektrodenpotential E die Konzentration der Fluoridionen ermittelt werden. Durch das Messen des Elektrodenpotentials sowohl in einer standardisierten Lösung als auch in einer Probelösung ist es möglich, die unbekannte Konzentration der Lösung unter Anwendung der Formel aus vorstehender Gleichung zu berechnen:

$$C_x = C_i \times 10^{\Delta E/S}$$

Dabei ist:

C_x – die Konzentration der Fluoridionen in der Testlösung;

C_i – die Konzentration der standardisierten Lösung;

$\Delta E = E - E^{\circ}$ - der Unterschied zwischen dem beobachteten Potential in der standardisierten und der Probelösung;

S – die Elektrodensteigung, die Änderung des Elektrodenpotentials pro zehnfacher Veränderung in der Konzentration.

Wenn ein Ionometer das Sensormembransignal, das Bezugssignal und die Temperatur ermittelt, errechnet die Software des Messgeräts entsprechend der Nernst-Gleichung die Ionenkonzentration der Probelösung. Diese Umrechnung erfolgt automatisch durch das Digital-pH/mV-Meter Orion Modell 920A.

Die freigesetzte Fluoridmenge in ppm wurde auf die Probenoberfläche bezogen ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

4.2.2 Spezielle Versuchsanordnung

Messreihe I: Fluoridfreisetzung in Agua bidestillata.

Messreihe II: Fluoridfreisetzung in Phosphat-puffer (pH 6,8).

Messreihe III: Fluoridfreisetzung in Phosphat-puffer (pH 4,0).

Messreihe IV: Fluoridfreisetzung in künstlichem Speichel (pH 4,0).

Messreihe V: Fluoridfreisetzung in künstlichem Speichel (pH 6,8).

Für diese Messreihen wurden folgende Füllungswerkstoffe verwendet:

- konventioneller GIZ: Ketac Fil (*ESPE/Seefeld*)
- konventioneller GIZ/Versiegelungslack: Ketac Fil/Ketac glaze (*ESPE/Seefeld*)

Die Probekörper wurden sofort nach der Entfernung aus der Schablone mit dem vom Hersteller empfohlenen Lack überzogen. Der Überzug mit Ketac glaze wurde mit dem Polymerisationsgerät OPTILUX 401 (*Kerr*) 40 Sekunden mit Licht im Wellenlängenbereich von 430 bis 520 nm gehärtet.

- Kompomere: Hytac (*ESPE/Seefeld*), Compoglass und Compoglass F (*Vivadent/Ellwangen*), Dyract und Dyract AP (*De Trey Dentsply/Konstanz*).

- Ablauf

Der Austausch und die Bestimmung der Fluoridkonzentration der Testlösung (Phosphat-puffer pH=4,0; 6,8; künstlicher Speichel pH=4,0; 6,8; Aqua bidestillata pH=7,0) erfolgten erst nach 4 Stunden, dann nach folgende 20 Stunden und bis zum 7. Tag nach jeweils 24 Stunden; von der 2. bis 8. Woche wöchentlich; von der 9. bis 24. Woche vierwöchentlich und ab 25. Woche nach je 24 Wochen bis zur 96. Woche.

- Meßzyklus der Messungen ist in Tabelle 2 angegeben:

Tabelle 2: Zyklus der Messungen der Fluoridfreisetzung.

<i>Zeitraum</i>	<i>Häufigkeit</i>
<i>1. Woche</i>	<i>täglich</i>
<i>bis 8. Woche</i>	<i>wöchentlich</i>
<i>bis 24. Woche</i>	<i>Jede 4. Woche</i>
<i>ab 24. bis 96. Woche</i>	<i>Jede 24. Woche</i>

4.2.3 Ergebnisdarstellung und statistische Auswertung

Aus den Ergebnissen der Einzelmessungen wurden Mittelwerte gebildet und die jeweiligen Standardabweichungen bestimmt. Die freigesetzte Fluoridmenge in ppm (= **p**arts **p**er **m**illion = mg/l) wurde auf die Probeoberfläche bezogen.

Die kumulierte mittlere Gesamtfluoridfreisetzung über den gesamten Messzeitraum ist in der Anhangtabelle dargestellt. Die Standardabweichungen sind in Klammern beigefügt.

Die Abbildungen zeigen die kumulierte Fluoridfreisetzung nach insgesamt 96 Wochen Lagerung bei den verschiedenen Pufferlösungen.

Alle Ergebnisse sind in Mikrogramm Fluorid pro Quadratzentimeter Oberfläche angegeben. Der Bezug zur Oberfläche der Prüfkörper ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) geben auch *Momoi & McCabe (1993)* und *Glockmann et al. (1997)* an.

Die mathematisch-statistische Erfassung und Auswertung der Ergebnisse erfolgte mit der Tabellenkalkulation Excel 7.0 und dem Statistikprogramm SPSS.

Die mathematisch-statistische Überprüfung der Ergebnisse erfolgte nach Vorgaben für den Vergleich mehrerer Grundgesamtheiten. Zum globalen Vergleich der Gruppen wurde der *Kruskal-Wallis*-Test auf dem Signifikanzniveau $\alpha=0,05$ angewandt. Bei dessen signifikantem Ausgang wurden anschließend *Mann-Whitney*-Tests für alle paarweisen Vergleiche durchgeführt.

Das Signifikanzniveau für den Vergleich mit dem *Mann-Whitney*-Test ergab sich aus den Umrechnungen nach dem Korrekturverfahren nach dem *Holm-Shaffer*-Prinzip (*Horn & Vollandt, 1995*) bei multiplen Tests bzw. bei Tests für zwei unabhängige Stichproben.

Die mittleren Gewichtswerte der Proben zu den einzelnen Messzeitpunkten und die jeweilige Standardabweichungen wurden bestimmt und tabellarisch erfasst. Die Unterschiede in der gravimetrischen Untersuchung wurden ermittelt, wenn sie mindestens 0,0001g betrugen.

5 Ergebnisse

5.1 Lagerung in Aqua bidestillata

5.1.1 Fluoridfreisetzung in Aqua bidestillata (Messreihe I)

Alle untersuchten Materialien setzten über den gesamten Untersuchungszeitraum von 96 Wochen in Aqua bidestillata Fluorid frei. Die höchsten Mengen an Fluorid wurden bei allen untersuchten Füllungswerkstoffen während der ersten Tage, insbesondere am ersten Lagerungstag, abgegeben. Bereits gegen Ende der ersten Woche ging die Fluoridfreisetzung deutlich zurück. Die am ersten Tag von den verschiedenen Füllungsmaterialien abgegebenen Fluoridmengen unterscheiden sich mit Ausnahme des direkten Vergleiches Dyract-Hytac signifikant untereinander ($p < 0,05$).

Abweichend davon erreichte der mit Versiegelungslack abgedeckte Glasionomierzement Ketac Fil erst am fünften Tag seine höchste Fluoridabgabe.

Tabelle 3: Fluoridfreisetzung in Aqua bidestillata innerhalb der ersten Woche ($\mu\text{g F}^- / \text{cm}^2$ $\bar{x} \pm s$).

	1. Tag	2. Tag	3. Tag	4. Tag	5. Tag	6. Tag	7. Tag
Hytac	<u>3,66</u> 0,87	<u>0,66</u> 0,25	<u>0,61</u> 0,19	<u>0,51</u> 0,16	<u>0,69</u> 0,41	<u>0,56</u> 0,10	<u>0,52</u> 0,10
Compo-glass	<u>18,12</u> 2,54	<u>7,54</u> 1,36	<u>4,98</u> 0,91	<u>4,41</u> 0,76	<u>3,04</u> 0,75	<u>2,33</u> 0,44	<u>2,16</u> 0,32
Compo-glass F	<u>14,57</u> 3,96	<u>4,90</u> 1,70	<u>4,92</u> 2,59	<u>4,40</u> 1,43	<u>2,82</u> 1,10	<u>2,21</u> 0,35	<u>2,41</u> 1,26
Dyract	<u>4,07</u> 0,70	<u>1,76</u> 0,22	<u>2,42</u> 0,37	<u>1,93</u> 0,33	<u>1,33</u> 0,40	<u>1,56</u> 0,16	<u>1,92</u> 0,51
Dyract AP	<u>5,64</u> 1,95	<u>3,64</u> 0,72	<u>2,47</u> 0,36	<u>1,96</u> 0,29	<u>1,77</u> 0,55	<u>2,47</u> 0,48	<u>3,27</u> 1,35
Ketac Fil	<u>75,69</u> 12,16	<u>61,56</u> 6,59	<u>46,69</u> 7,87	<u>63,94</u> 8,43	<u>56,90</u> 4,92	<u>50,95</u> 5,54	<u>42,84</u> 4,93
Ketac Fil + glaze	<u>36,22</u> 13,22	<u>23,57</u> 8,90	<u>27,59</u> 11,44	<u>32,68</u> 12,85	<u>46,04</u> 16,44	<u>33,10</u> 11,93	<u>36,45</u> 11,92

Das Auftragen des lichthärtenden Versiegelungslackes Ketac glaze auf die Ketac Fil-Prüfkörper führte am 1.Tag zu einer um etwa 52% ($p < 0,05$), am 2.Tag sogar um 62% verringerten Fluoridabgabe. Nach der ersten Lagerungswoche in Aqua bidestillata war die Fluoridfreisetzung bei den beschichteten Probekörpern um ca. 41% vermindert (Abbildung 2). Jedoch konnte schon ab der 2. Woche bei dem mit Versiegelungslack abgedeckten Ketac Fil nur noch eine geringfügige Hemmung der Fluoridfreisetzung festgestellt werden. Ab der 4. Woche konnte kein Einfluß des Lackes auf die Fluoridabgabe beobachtet werden. Für die gesamte Untersuchungszeit von 96 Wochen wurde eine nahezu identische kumulative

Fluoridfreisetzung bei den beiden Gruppen von Glasionomerzement Ketac Fil mit und ohne Versiegelungslack registriert. Der Glasionomerzement Ketac Fil zeigte über die gesamte Versuchsdauer im Verhältnis zu den Kompomeren eine bedeutend höhere Fluoridfreisetzung (siehe Abbildung 5). Verglichen mit dem Kompomer Compoglass gab Ketac Fil bei Lagerung in Aqua bidestillata insgesamt fast 10mal Fluorid ab ($p < 0,05$).

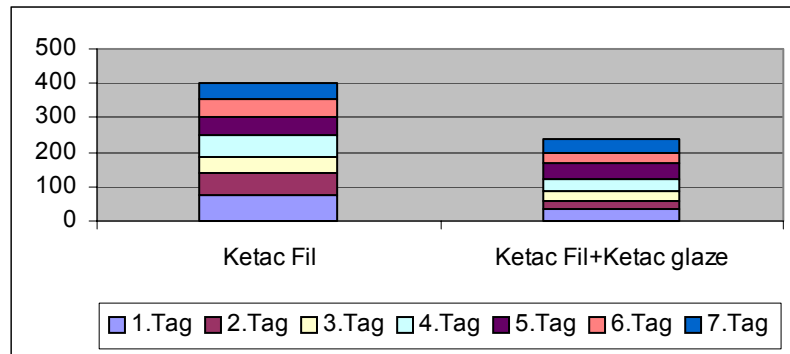


Abbildung 2: Initiale Hemmung (etwa 41%) der Fluoridfreisetzung durch Versiegelung der Prüfkörper aus dem Glasionomerzement Ketac Fil mit Ketac glaze gegenüber Prüfkörpern ohne Versiegelung an den ersten sieben Tagen.

Unter den Kompomeren konnte in Aqua bidestillata die höchste kumulative Fluoridabgabe für das Compoglass F registriert werden, während die initiale Fluoridfreisetzung beim Compoglass höher lag (siehe Tabelle 3). Beim direkten Vergleich von Compoglass und Compoglass F zeigt sich, dass Compoglass bis zur 8. Woche Wasserlagerung mehr Fluorid freisetzte als Compoglass F. Danach wurde für Compoglass F eine höhere Fluoridabgabe gemessen, so dass der kumulative Wert wesentlich höher lag als beim Compoglass ($p < 0,05$).

Tabelle 4: Kumulative Fluoridfreisetzung in Aqua bidestillata ($\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2 \bar{x} \pm s$).

	1. Tag	2 Tage	7 Tage	4 Wochen	24 W'en	72 W'en	96 W'en
Hytac	<u>3,66</u> 0,87	<u>4,32</u> 0,92	<u>7,20</u> 1,33	<u>11,42</u> 2,37	<u>29,84</u> 6,93	<u>59,61</u> 10,83	<u>73,94</u> 13,78
Compoglass	<u>18,12</u> 2,54	<u>25,67</u> 3,34	<u>42,59</u> 4,76	<u>56,62</u> 6,03	<u>115,91</u> 8,20	<u>157,90</u> 8,47	<u>178,20</u> 9,46
Compoglass F	<u>14,57</u> 3,69	<u>19,47</u> 5,32	<u>36,22</u> 11,03	<u>50,82</u> 15,52	<u>121,78</u> 25,25	<u>179,10</u> 26,69	<u>202,52</u> 29,54
Dyract	<u>4,07</u> 0,70	<u>5,83</u> 0,84	<u>14,98</u> 1,62	<u>28,81</u> 2,79	<u>81,77</u> 6,51	<u>140,32</u> 8,31	<u>165,69</u> 9,35
Dyract AP	<u>5,64</u> 1,95	<u>9,28</u> 1,91	<u>21,22</u> 2,73	<u>36,68</u> 4,10	<u>106,12</u> 6,86	<u>171,10</u> 11,14	<u>198,89</u> 13,11
Ketac Fil	<u>75,69</u> 12,16	<u>137,25</u> 16,98	<u>398,57</u> 25,96	<u>787,61</u> 35,48	<u>1503,34</u> 65,42	<u>1728,84</u> 69,64	<u>1800,12</u> 71,25
Ketac Fil + glaze	<u>36,22</u> 13,22	<u>59,79</u> 13,08	<u>235,65</u> 70,31	<u>634,60</u> 156,93	<u>1383,24</u> 228,27	<u>1665,61</u> 228,86	<u>1743,09</u> 225,47

Bei Betrachtung der Fluoridemission in Aqua bidestillata über den gesamten Zeitraum der Untersuchung von 96 Wochen wird deutlich, dass die Kompomere der zweiten Generation Compoglass F und Dyract AP bedeutend mehr Fluorid freisetzen als deren Vorgänger Compoglass und Dyract. Dyract AP zeigte die zweithöchste Fluoridabgabe unter den Kompomeren, welche kumulativ den Messwerten für Compoglass F relativ nahe kommt. Die kumulativen Messwerte beider Materialien unterscheiden sich nicht deutlich ($p > 0,05$). Dyract AP setzte zu jedem Zeitpunkt der Untersuchung mehr Fluorid frei als Dyract ($p < 0,05$). Die initiale Fluoridabgabe beim Dyract AP sowie Dyract war etwas geringer gegenüber den YbF₃-haltigen Kompomeren Compoglass und Compoglass F ($p < 0,05$). Der ausgeprägte „burst effect“ (besonders hohe initiale Fluoridemission) beim Compoglass ist daran zu erkennen, dass bereits am ersten Tag 10% der Gesamtmenge der gemessenen Fluoridionen freigegeben wurden.

F⁻ µg/cm²

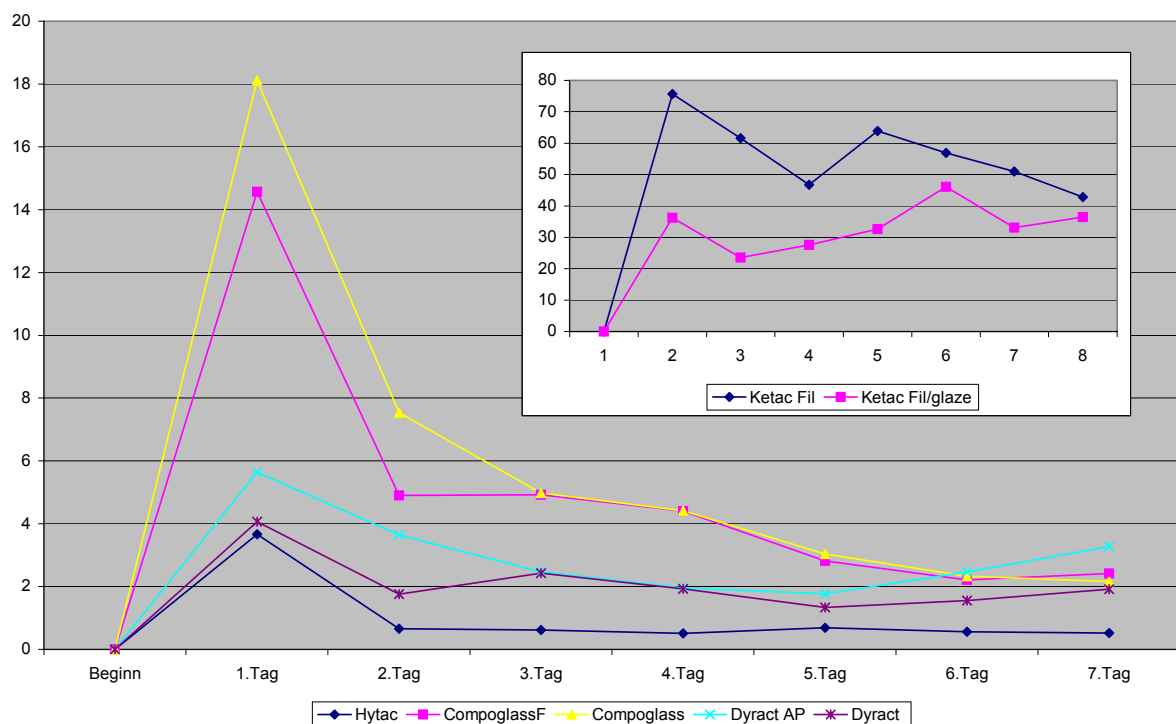


Abbildung 3: Fluoridfreisetzung aus Kompomeren und dem Glasionomerzement Ketac Fil in Aqua bidestillata an den ersten 7 Untersuchungstagen. Auf Grund der großen Differenz Kompomer/Glasionomerzement wurde die zweigeteilte Abbildung notwendig.

Beim Glasionomerzement Ketac Fil war am fünften Tag der Messung (bzw. am sechsten Tag beim mit dem Versiegelungslack abgedeckten Ketac Fil) nochmals ein leichter Anstieg der Fluoridfreisetzung zu registrieren. Bei den Kompomeren war dies nicht der Fall (Abbildung 3).

Die niedrigsten Werte der Fluoridabgabe wurden zu jedem Zeitpunkt der Untersuchung für das Kompomer Hytac gemessen. Die Unterschiede waren sowohl am ersten Tag, abgesehen vom Vergleich zum Dyract, als auch kumulativ jeweils signifikant ($p < 0,05$). Die kumulative Fluoridfreisetzung der untersuchten Kompomere während 96 Wochen Lagerung in Aqua bidestillata ist in der Abbildung 4 dargestellt.

Zu der Gruppe der Kompomere wurde Glasionomerzement Ketac Fil als Standard mit hoher Fluoridfreisetzung sowohl mit als auch ohne Versiegelungslack zum Vergleich einbezogen.

$F^- \mu\text{g}/\text{cm}^2$

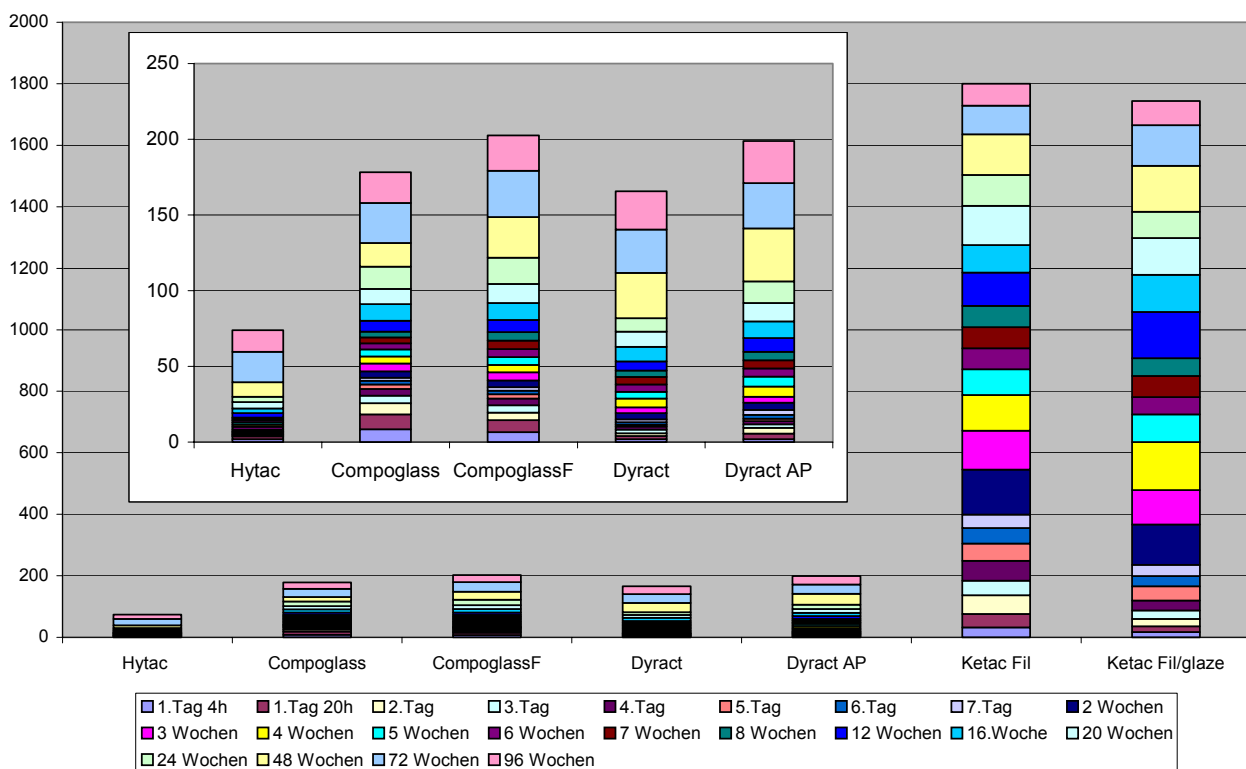


Abbildung 4: Kumulative Fluoridfreisetzung aus Kompomeren verglichen mit dem Glasionomerzement Ketac Fil ohne (2. Säule von rechts) und mit Versiegelungslack Ketac glaze (rechte Säule) in Aqua bidestillata innerhalb von 96 Wochen.

Auf Grund der großen Differenz zwischen Kompomeren/Glasionomerzement ($p < 0,05$) war die zweigeteilte Abbildung notwendig.

5.1.2 Gewichtsveränderungen der Prüfkörper in Aqua bidestillata

Wenn man die Gewichtsveränderungen von den in Aqua bidestillata gelagerten Prüfkörpern aus Kompomeren und einem Glasionomerzement analysiert (Abbildung 5), ist festzustellen, dass die Löslichkeit des Glasionomerzementes am höchsten war. Die Ketac Fil-Proben mit und ohne Versiegelungslack verloren bereits in den ersten Tagen deutlich an Gewicht, während die Kompomer-Prüfkörper in den ersten Wochen der Untersuchung keine

Wasserlöslichkeit zeigten. Im Gegensatz zum Glasionomerzement Ketac Fil nahmen die Proben von Compoglass und Compoglass F während der ersten 8 Wochen der Aufbewahrung in Aqua bidestillata leicht an Gewicht zu, um dann zum Versuchsende in der 96. Woche unter das Ausgangsgewicht zu fallen.

Gewicht, g

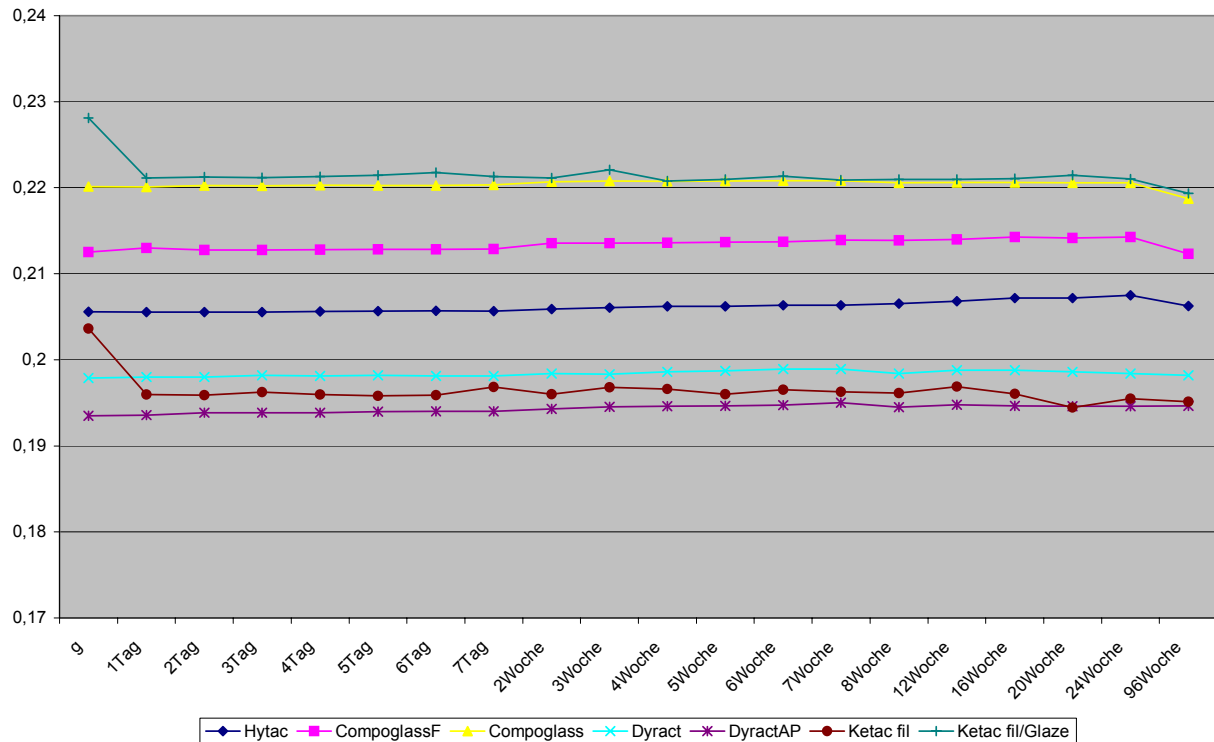


Abbildung 5: Gewichtsveränderungen von Prüfkörpern aus Kompomeren und einem konventionellen Glasionomerzement innerhalb von 96 Wochen Lagerung in Aqua bidestillata.

Tabelle 5: Die Mittelgewichte (g) von Prüfkörpern ($n =$ jeweils 10) in Aqua bidestillata ($\bar{g} \pm s$).

	Ausgang	2 Tage	3 Wochen	7 Wochen	12 W'en	20 W'en	96 W'en
Hytac	<u>0,2056</u> 0,009	<u>0,2055</u> 0,009	<u>0,2061</u> 0,009	<u>0,2064</u> 0,009	<u>0,2068</u> 0,009	<u>0,2072</u> 0,009	<u>0,2063</u> 0,009
Compo- glass	<u>0,2201</u> 0,013	<u>0,2203</u> 0,013	<u>0,2208</u> 0,013	<u>0,2208</u> 0,013	<u>0,2206</u> 0,014	<u>0,2206</u> 0,014	<u>0,2187</u> 0,013
Compo- glass F	<u>0,2125</u> 0,019	<u>0,2128</u> 0,019	<u>0,2136</u> 0,019	<u>0,2139</u> 0,019	<u>0,2140</u> 0,019	<u>0,2141</u> 0,018	<u>0,2123</u> 0,019
Dyract	<u>0,1979</u> 0,016	<u>0,1980</u> 0,016	<u>0,1983</u> 0,016	<u>0,1989</u> 0,016	<u>0,1988</u> 0,016	<u>0,1988</u> 0,016	<u>0,1982</u> 0,017
Dyract AP	<u>0,1935</u> 0,014	<u>0,1939</u> 0,014	<u>0,1945</u> 0,014	<u>0,1950</u> 0,014	<u>0,1948</u> 0,014	<u>0,1946</u> 0,014	<u>0,1946</u> 0,014
Ketac Fil	<u>0,2036</u> 0,011	<u>0,1959</u> 0,011	<u>0,1968</u> 0,011	<u>0,1963</u> 0,011	<u>0,1969</u> 0,011	<u>0,1953</u> 0,010	<u>0,1951</u> 0,011
Ketac Fil + glaze	<u>0,2281</u> 0,010	<u>0,2212</u> 0,010	<u>0,2221</u> 0,010	<u>0,2209</u> 0,010	<u>0,2210</u> 0,011	<u>0,2210</u> 0,010	<u>0,2194</u> 0,011

Dyract und Dyract AP zeigten über den gesamten Untersuchungszeitraum nur minimale Veränderungen des Gewichtes bei Lagerung in Aqua bidestillata.

Die mittleren Gewichte der Prüfkörper in Gramm aus den Kompomeren Hytac, Compoglass, Compoglass F, Dyract, Dyract AP und dem Glasionomerzement Ketac Fil mit und ohne Versiegelungslack Ketac glaze (unterstrichen) und die jeweiligen Standardabweichungen bei Lagerung in Aqua bidestillata innerhalb von 96 Wochen sind in der Tabelle 5 dargestellt.

5.2 Lagerung in Phosphatpuffer pH 6,8

5.2.1 Fluoridfreisetzung in Phosphatpuffer pH 6,8 (Messreihe II)

Bei der Aufbewahrung der Prüfkörper in Phosphatpuffer pH 6,8 wurde für alle Materialien die höchste Fluoridemission am ersten Lagerungstag registriert. Ab zweiten Lagerungstag gingen die Einzelmesswerte deutlich zurück, bis nach einer Woche eine relative Stabilisierung eintrat. Alle untersuchten Materialien setzten bei der Lagerung in Phosphatpuffer pH 6,8 über den Zeitraum von 96 Wochen Fluoridionen frei.

Am ersten Untersuchungstag lag die Fluoridfreisetzung aus dem konventionellen Glasionomerzement Ketac Fil wesentlich höher als aus Kompomeren ($p < 0,05$).

Die initiale Hemmung der Fluoridabgabe durch Versiegelung mit Ketac glaze aus dem Glasionomerzement Ketac Fil gegenüber den Probekörper ohne Versiegelungslack betrug nach der ersten Woche der Eluation in Phosphatpuffer pH 6,8 nur 16% (siehe Abbildung 6).

Sowohl am ersten Untersuchungstag als auch kumulativ ließen sich keine deutlichen Differenzen zwischen beiden Gruppen feststellen ($p > 0,05$).

Tabelle 6: Fluoridfreisetzung in Phosphatpuffer pH 6,8 innerhalb der ersten Woche ($\mu\text{g F}^- / \text{cm}^2 \cdot \text{x} / \pm s$).

	1.Tag	2.Tag	3.Tag	4.Tag	5.Tag	6.Tag	7.Tag
Hytac	<u>4,36</u> 1,31	<u>1,20</u> 0,18	<u>1,03</u> 0,20	<u>1,01</u> 0,30	<u>1,08</u> 0,27	<u>1,11</u> 0,28	<u>1,70</u> 0,43
Compoglass	<u>13,70</u> 1,64	<u>9,88</u> 1,44	<u>6,42</u> 1,11	<u>5,65</u> 1,28	<u>4,51</u> 0,62	<u>3,95</u> 1,09	<u>4,88</u> 1,01
Compoglass F	<u>12,08</u> 1,19	<u>8,57</u> 1,16	<u>7,12</u> 1,52	<u>6,23</u> 1,16	<u>4,26</u> 0,44	<u>4,03</u> 1,23	<u>3,96</u> 0,45
Dyract	<u>5,54</u> 0,82	<u>2,60</u> 0,45	<u>2,33</u> 0,38	<u>2,38</u> 0,43	<u>2,03</u> 0,29	<u>2,48</u> 0,35	<u>2,54</u> 0,16
Dyract AP	<u>6,60</u> 3,26	<u>4,62</u> 2,27	<u>4,09</u> 1,85	<u>3,09</u> 1,24	<u>2,80</u> 1,29	<u>3,27</u> 1,21	<u>3,00</u> 0,81
Ketac Fil	<u>21,69</u> 1,98	<u>11,06</u> 2,57	<u>9,29</u> 1,96	<u>9,29</u> 2,26	<u>7,31</u> 1,21	<u>7,88</u> 1,31	<u>5,55</u> 1,25
Ketac fil + glaze	<u>23,72</u> 14,72	<u>8,22</u> 2,90	<u>6,47</u> 2,56	<u>6,05</u> 1,70	<u>6,82</u> 2,85	<u>4,00</u> 1,14	<u>5,15</u> 1,52

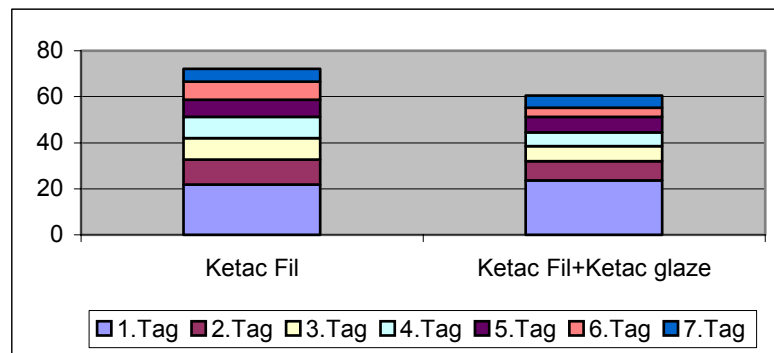


Abbildung 6: Initiale Hemmung der Fluoridfreisetzung in Phosphatpuffer pH 6,8 durch Versiegelung der Prüfkörper aus dem Glasionomerzement Ketac Fil mit Ketac glaze gegenüber Prüfkörper ohne Versiegelung innerhalb der erste Woche.

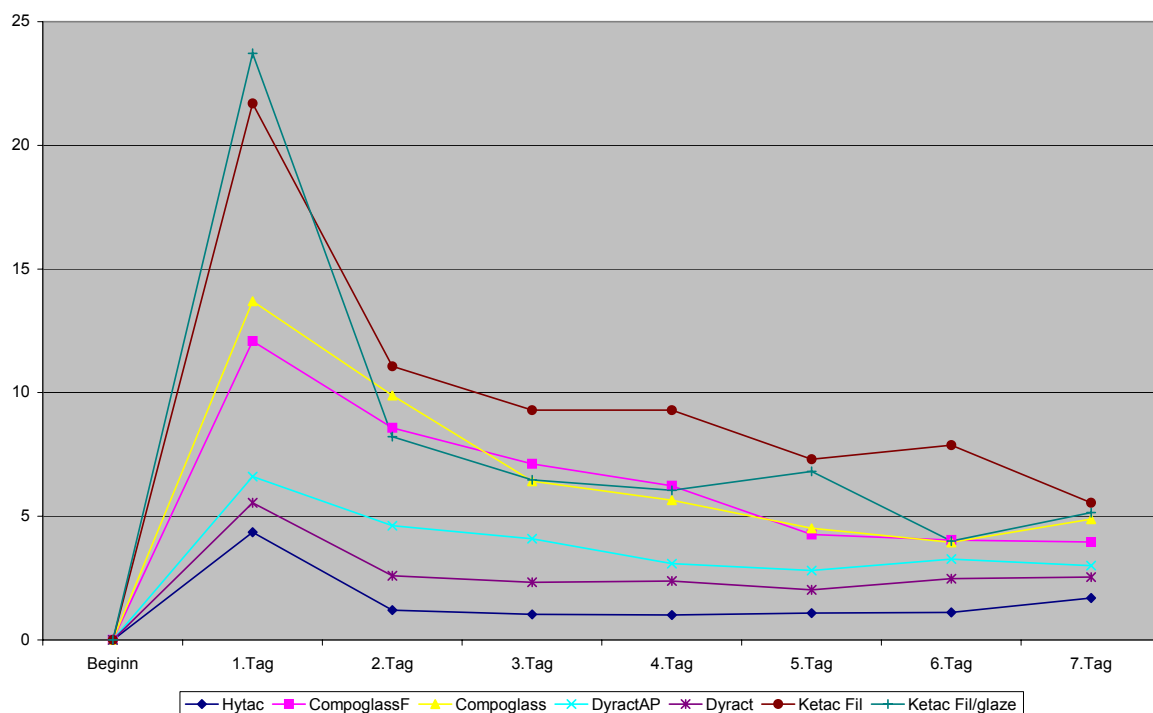


Abbildung 7: Fluoridfreisetzung aus Kompomeren und dem Glasionomerzement Ketac Fil in Phosphatpuffer pH 6,8 innerhalb der ersten Woche.

Eine sogenannte „Explosion“, auch „burst effect“ genannt, der Fluoridfreisetzung wurde für alle untersuchten Materialien am ersten Lagerungstag festgestellt. Jedoch schon ab dem zweiten Untersuchungstag gingen die Werte der Messungen deutlich zurück. Beim Glasionomerzement Ketac Fil war noch ein leichter Anstieg der Fluoridfreisetzung am fünften bzw. sechsten Tag zu beobachten. Unter den Kompomeren zeigten Compoglass und Compoglass F im Phosphatpuffer pH 6,8 einen ausgeprägten „burst effect“ und setzten innerhalb der erste Lagerungswoche die größten Mengen an Fluorid frei.

Bei Betrachtung der kumulativen Werte (Tabelle 7) ist festzustellen, dass Compoglass F gegenüber den anderen Kompomeren die höchste Fluoridemission (jeweils $p < 0,05$) in diesem Medium aufweist (Abbildung 8). Eine Überlegenheit der Fluoridabgabe vom Dyract AP gegenüber dem Vorgänger Dyract ist am ersten Versuchstag nicht erkennbar ($p > 0,05$), wird jedoch kumulativ deutlich ($p < 0,05$).

Wenn man die kumulative Fluoridabgabe von Ketac Fil mit derjenigen der Kompomere vergleicht, dann liegt die Rate der Fluoridfreisetzung aus den Kompomeren der zweiten Generation und aus Compoglass bei diesen Lagerungsbedingungen sogar höher als beim konventionellen Glasionomerzement Ketac Fil ($p < 0,05$).

Dyract hat während der gesamten Versuchsdauer fast die gleiche Menge an Fluorid abgegeben wie der konventionelle Glasionomerzement Ketac Fil ($p > 0,05$).

Die kleinsten Werte der Fluoridemission wurden jederzeit für das Kompomer Hytac gemessen. Allerdings waren die Unterschiede zu Dyract und Dyract AP am ersten Tag noch gering ($p > 0,05$). Die kumulative Fluoridfreisetzung von Hytac beträgt nur ein Drittel der für Compoglass F festgestellten Messwerte (jeweils $p < 0,05$).

Tabelle 7: Kumulative Fluoridfreisetzung in Phosphatpuffer pH 6,8 ($\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2 \cdot \bar{x} \pm s$).

	1. Tag	2 Tage	7 Tage	4 Wochen	24 W'en	72 W'en	96 W'en
Hytac	<u>4,36</u> 1,31	<u>5,57</u> 1,43	<u>11,50</u> 2,59	<u>25,23</u> 6,40	<u>74,92</u> 18,94	<u>107,16</u> 22,35	<u>120,49</u> 23,67
Compoglass	<u>13,70</u> 1,63	<u>23,59</u> 2,82	<u>49,00</u> 5,08	<u>80,02</u> 5,30	<u>187,73</u> 7,82	<u>291,00</u> 8,37	<u>336,49</u> 8,27
Compoglass F	<u>12,08</u> 1,19	<u>20,65</u> 1,43	<u>46,26</u> 3,61	<u>85,15</u> 4,43	<u>214,05</u> 7,24	<u>326,59</u> 10,05	<u>378,80</u> 10,01
Dyract	<u>5,54</u> 0,82	<u>8,14</u> 1,07	<u>19,90</u> 1,61	<u>48,43</u> 4,74	<u>140,08</u> 10,62	<u>242,90</u> 9,80	<u>274,76</u> 10,30
Dyract AP	<u>6,60</u> 3,26	<u>11,22</u> 5,51	<u>27,47</u> 11,69	<u>58,90</u> 18,70	<u>176,52</u> 30,03	<u>285,46</u> 28,82	<u>324,09</u> 28,92
Ketac Fil	<u>21,69</u> 1,98	<u>32,74</u> 2,69	<u>72,06</u> 7,51	<u>106,59</u> 13,40	<u>204,10</u> 25,24	<u>250,95</u> 27,05	<u>283,38</u> 26,29
Ketac Fil + glaze	<u>23,72</u> 14,72	<u>31,94</u> 17,41	<u>60,43</u> 22,84	<u>87,18</u> 25,72	<u>167,74</u> 34,96	<u>215,83</u> 39,09	<u>247,49</u> 37,79

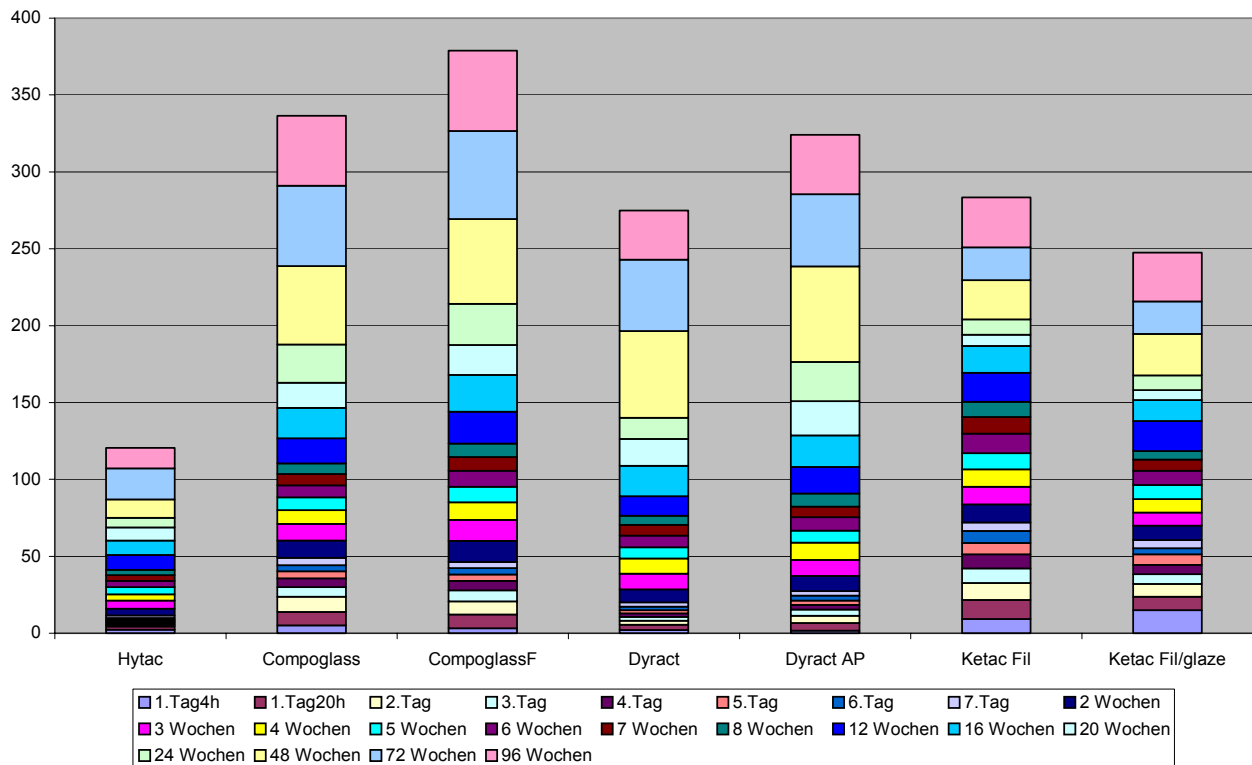
$\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$ 

Abbildung 8: Kumulative Fluoridfreisetzung aus Prüfkörpern von Kompomeren und dem Glasionomerzement Ketac Fil (mit und ohne Versiegelung mit Ketac glaze) in Phosphatpuffer pH 6,8 innerhalb von 96 Wochen.

5.2.2 Gewichtsveränderungen der Prüfkörper in Phosphatpuffer pH 6,8

Bei der Betrachtung der Gewichtsveränderungen von den in Phosphatpuffer pH 6,8 gelagerten Prüfkörpern aus dem konventionellen Glasionomerzement Ketac Fil und Kompomeren ist festzustellen, dass die Ketac Fil-Proben bereits am ersten Lagerungstag die höchste Löslichkeit aufweisen. Die Ketac Fil-Proben ohne Versiegelungslack hatten einen größeren Gewichtsverlust am ersten Lagerungstag als die mit dem Ketac glaze überzogene Prüfkörper. Ein geringer Gewichtsverlust am ersten Untersuchungstag wurde auch bei den Prüfkörpern aus dem Kompomer Hytac beobachtet. Ab dem zweiten Tag der Aufbewahrung in Phosphatpuffer pH 6,8 hat sich das Gewicht der Prüfkörper aus dem Glasionomerzement Ketac Fil stabilisiert. In der zweiten bis zwölften Woche haben die Ketac Fil-Proben an Gewicht zugenommen. Zum Untersuchungsende hin wurde jedoch wieder ein Gewichtsverlust beobachtet. Nach 96 Wochen erreichten die Gewichte von den Ketac Fil-Prüfkörper das Niveau nach dem ersten Lagerungstages. Alle Kompomer-Probekörper nahmen während der ersten 12 Wochen Eluation in Phosphatpuffer pH 6,8 an Gewicht zu. Dann folgte ein langsamer Gewichtsverlust.

Gewicht,g

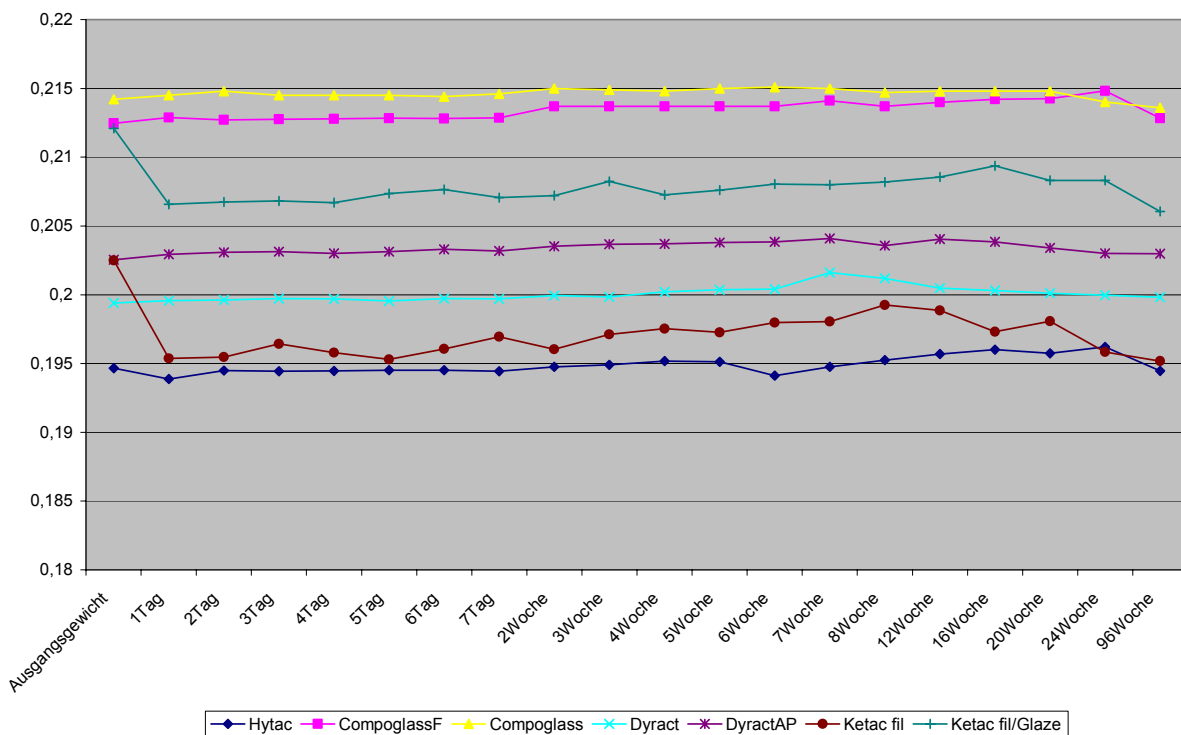


Abbildung 9: Gewichtsveränderungen von Prüfkörpern aus Kompomeren und einem konventionellen Glasionomerezement innerhalb von 96 Wochen Lagerung in Phosphatpuffer pH 6,8.

Tabelle 8: Die Mittelgewichte (g) von Kompomer- und Ketac Fil-Prüfkörpern in Phosphatpuffer pH 6,8 ($\bar{g} \pm s$).

	<i>Ausgang</i>	<i>2 Tage</i>	<i>3 Wochen</i>	<i>7 Wochen</i>	<i>12 W'en</i>	<i>20 W'en</i>	<i>96 W'en</i>
Hytac	<u>0,1947</u> 0,008	<u>0,1945</u> 0,009	<u>0,1949</u> 0,008	<u>0,1948</u> 0,009	<u>0,1957</u> 0,008	<u>0,1957</u> 0,008	<u>0,1945</u> 0,009
Compo- glass	<u>0,2142</u> 0,009	<u>0,2144</u> 0,009	<u>0,2146</u> 0,009	<u>0,2147</u> 0,009	<u>0,2148</u> 0,009	<u>0,2148</u> 0,009	<u>0,2136</u> 0,009
Compo- glass F	<u>0,2125</u> 0,013	<u>0,2127</u> 0,013	<u>0,2137</u> 0,013	<u>0,2141</u> 0,013	<u>0,2140</u> 0,013	<u>0,2142</u> 0,013	<u>0,2128</u> 0,013
Dyract	<u>0,1994</u> 0,013	<u>0,1996</u> 0,013	<u>0,1998</u> 0,013	<u>0,2016</u> 0,014	<u>0,2005</u> 0,014	<u>0,2001</u> 0,013	<u>0,1998</u> 0,013
Dyract AP	<u>0,2026</u> 0,011	<u>0,2031</u> 0,011	<u>0,2037</u> 0,011	<u>0,2041</u> 0,011	<u>0,2040</u> 0,011	<u>0,2038</u> 0,011	<u>0,2030</u> 0,011
Ketac Fil	<u>0,2025</u> 0,012	<u>0,1955</u> 0,011	<u>0,1971</u> 0,011	<u>0,1981</u> 0,011	<u>0,1989</u> 0,011	<u>0,1981</u> 0,010	<u>0,1952</u> 0,012
Ketac Fil + glaze	<u>0,2121</u> 0,020	<u>0,2067</u> 0,019	<u>0,2083</u> 0,019	<u>0,2080</u> 0,019	<u>0,2085</u> 0,019	<u>0,2083</u> 0,019	<u>0,2061</u> 0,019

Wenn man die mittleren Gewichte der Prüfkörper von den Kompomeren mit ihren Ausgangsgewichten vergleicht, dann hatten Hytac- und Compoglass-Proben leichtere Gewichtsverluste. Andere hatten wieder ihr Ausgangsniveau erreicht.

Gewicht, g

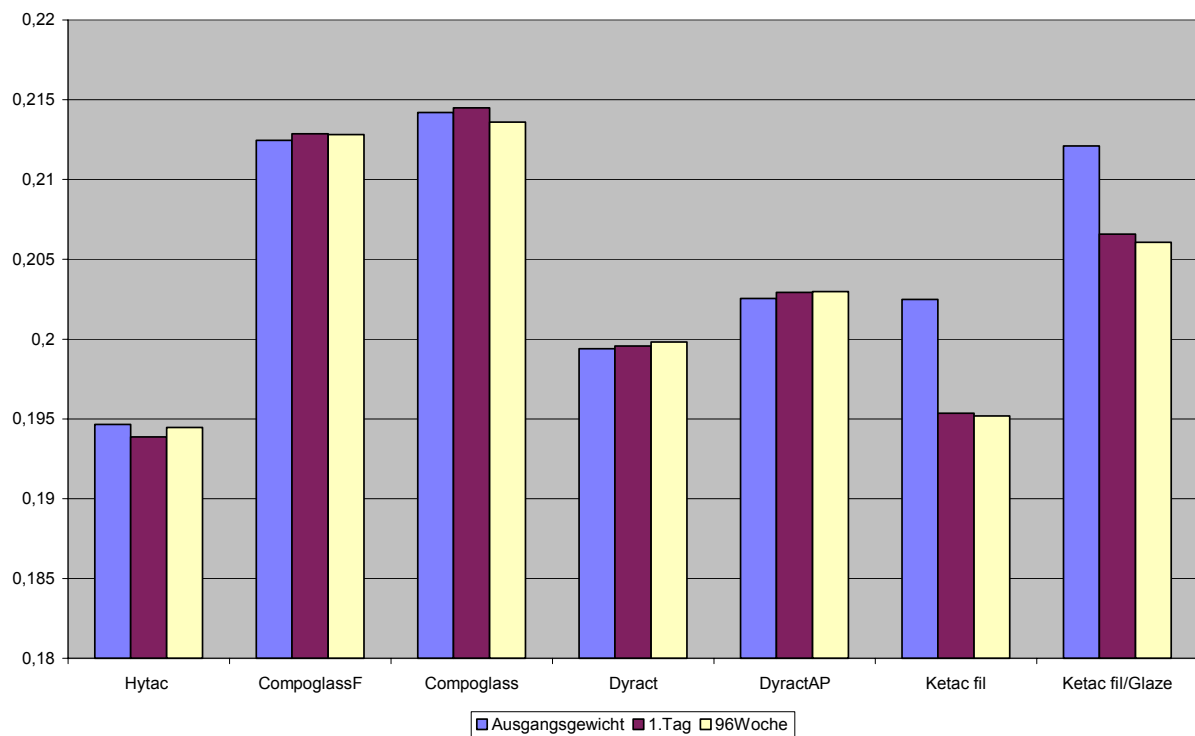


Abbildung 10: Gewichtsveränderungen von Kompomer- und Ketac Fil-Prüfkörper am ersten und letzten Untersuchungstag in Phosphatpuffer pH 6,8.

5.3 Lagerung in Phosphatpuffer pH 4,0

5.3.1 Fluoridfreisetzung in Phosphatpuffer pH 4,0 (Messreihe III)

Tabelle 9: Fluoridfreisetzung in Phosphatpuffer pH 4,0 innerhalb der ersten Woche ($\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$ $\bar{x} \pm s$).

	1. Tag	2. Tag	3. Tag	4. Tag	5. Tag	6. Tag	7. Tag
Hytac	<u>9,01</u> 0,21	<u>3,69</u> 0,14	<u>3,86</u> 0,19	<u>4,60</u> 0,23	<u>3,99</u> 0,40	<u>3,61</u> 0,16	<u>4,75</u> 0,28
Compo- glass	<u>43,53</u> 1,57	<u>24,56</u> 0,93	<u>22,55</u> 1,80	<u>21,34</u> 2,09	<u>23,47</u> 0,80	<u>18,42</u> 2,00	<u>21,86</u> 1,57
Compo- glass F	<u>43,62</u> 1,35	<u>20,05</u> 0,95	<u>22,38</u> 3,82	<u>20,11</u> 0,60	<u>20,13</u> 0,88	<u>21,61</u> 1,72	<u>19,88</u> 0,43
Dyract	<u>26,15</u> 0,47	<u>11,88</u> 0,51	<u>14,63</u> 2,14	<u>12,61</u> 0,41	<u>12,34</u> 0,74	<u>12,23</u> 0,61	<u>12,06</u> 0,24
Dyract AP	<u>28,50</u> 1,03	<u>16,81</u> 0,54	<u>16,30</u> 2,03	<u>13,34</u> 0,49	<u>13,99</u> 0,50	<u>14,03</u> 0,43	<u>12,59</u> 0,30
Ketac Fil	<u>150,47</u> 7,49	<u>82,19</u> 13,15	<u>51,62</u> 6,72	<u>74,28</u> 8,07	<u>79,02</u> 3,48	<u>58,29</u> 2,09	<u>59,48</u> 6,29
Ketac Fil + glaze	<u>164,28</u> 11,34	<u>73,14</u> 13,09	<u>64,36</u> 9,48	<u>70,02</u> 9,62	<u>63,00</u> 9,11	<u>59,73</u> 6,19	<u>69,99</u> 7,38

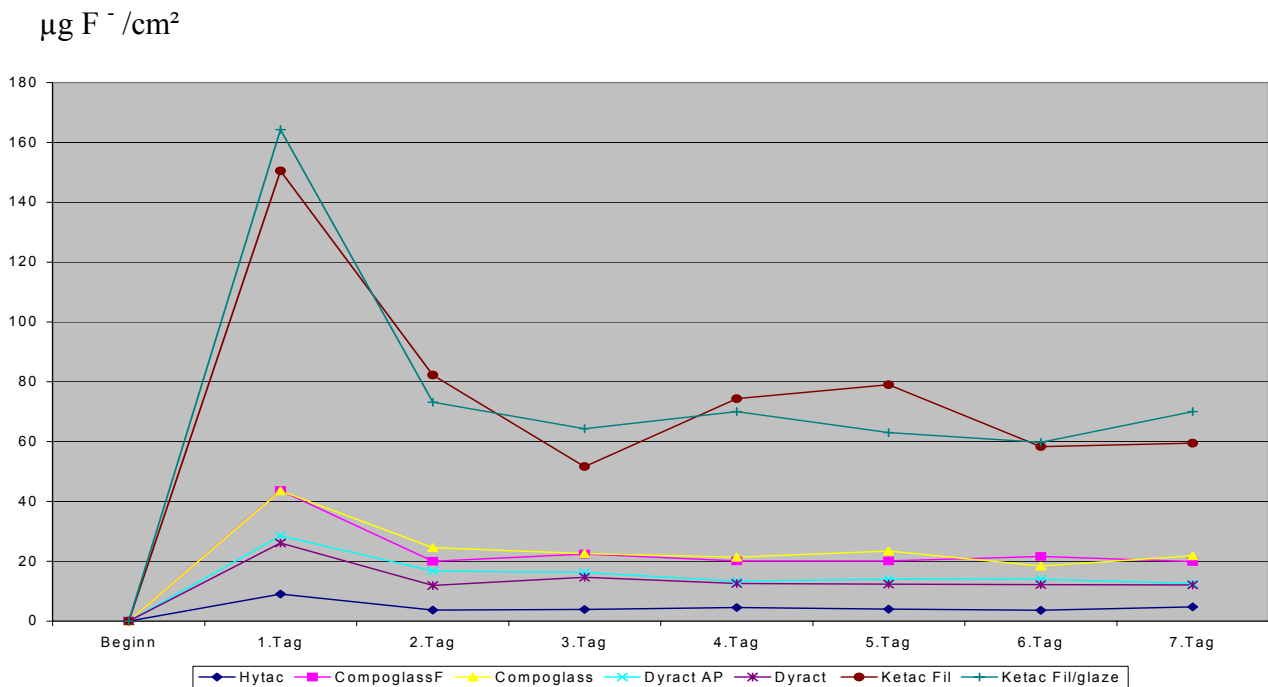


Abbildung 11: Fluoridfreisetzung aus Kompomeren und dem Glasionomerkement Ketac Fil in Phosphatpuffer pH 4,0 innerhalb der ersten Woche.

Die höchste Fluoridfreisetzung für alle untersuchten Materialien war am ersten Tag der Lagerung in Phosphatpuffer pH 4,0 zu registrieren. Danach gingen die Einzelmesswerte deutlich wieder zurück. Beim Glasionomerkement Ketac Fil war am fünften Untersuchungstag nochmals ein leichter Anstieg der Fluoridemission zu beobachten, welcher bei den Compomeren nicht festgestellt werden konnte (Abbildung 11).

Tabelle 10: Kumulative Fluoridfreisetzung in Phosphatpuffer pH 4,0 ($\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$ $\bar{x} \pm s$).

	1. Tag	2 Tage	7 Tage	4 Wochen	24 W'en	72 W'en	96 W'en
Hytac	<u>9,01</u> 0,21	<u>17,21</u> 0,21	<u>33,53</u> 1,18	<u>47,54</u> 1,79	<u>86,62</u> 3,34	<u>100,00</u> 4,15	<u>107,44</u> 4,43
Compoglass	<u>43,53</u> 1,57	<u>68,08</u> 1,69	<u>175,73</u> 6,16	<u>257,07</u> 7,23	<u>503,60</u> 8,63	<u>567,02</u> 9,28	<u>595,58</u> 9,55
Compoglass F	<u>43,62</u> 1,35	<u>63,66</u> 1,66	<u>167,77</u> 4,25	<u>252,63</u> 4,19	<u>513,48</u> 6,41	<u>590,04</u> 5,99	<u>625,47</u> 5,91
Dyract	<u>26,15</u> 0,47	<u>38,04</u> 0,85	<u>101,90</u> 2,25	<u>152,96</u> 2,80	<u>287,33</u> 4,08	<u>333,55</u> 5,81	<u>355,21</u> 5,83
Dyract AP	<u>28,50</u> 1,03	<u>45,31</u> 1,45	<u>115,56</u> 3,54	<u>169,22</u> 5,03	<u>327,63</u> 5,50	<u>378,63</u> 4,82	<u>405,33</u> 5,32
Ketac Fil	<u>150,47</u> 7,49	<u>232,66</u> 14,87	<u>555,35</u> 22,45	<u>675,45</u> 22,82	*	*	*
Ketac Fil + glaze	<u>164,28</u> 11,34	<u>237,42</u> 20,60	<u>564,52</u> 44,96	<u>683,38</u> 47,04	*	*	*

* keine Meßwerte auf Grund der Auflösung der Prüfkörper

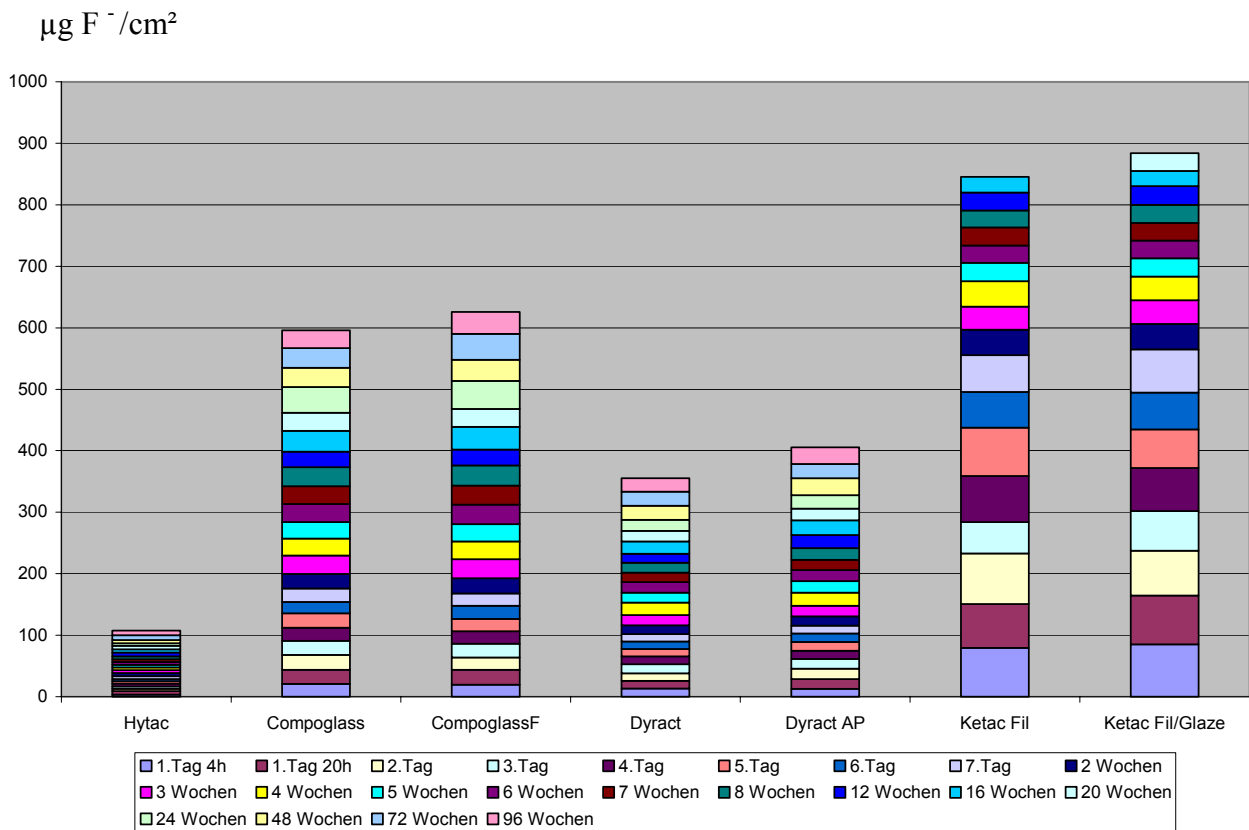


Abbildung 12: Kumulative Fluoridfreisetzung in Phosphatpuffer pH 4,0 innerhalb von 96 Wochen. Auf Grund der Auflösung der Ketac Fil-Prüfkörper in der 16. bzw. 20. Woche liegen keine kumulative Messwerte über 96 Wochen vor.

Das Auftragen des lichthärtenden Versiegelungslackes Ketac glaze auf die Prüfkörper aus dem Glasionomermaterial Ketac Fil führte initial zu keiner Hemmung der Fluoridabgabe in Phosphatpuffer pH 4,0. Im Gegensatz zu den Kompomeren, die bis zur 96. Woche Fluoridionen freisetzen, hatten sich die Ketac Fil Prüfkörper in der 16. Untersuchungswoche vollständig aufgelöst (bzw. mit Ketac glaze überzogene Ketac Fil-Proben in der 20. Woche), so dass eine Fortführung der Messungen über die gesamte Versuchsdauer nicht möglich war (Tabelle 10). Die Rate der kumulativen Fluoridfreisetzung aus den Kompomeren hat trotzdem die Freisetzungsrates aus dem Glasionomermaterial Ketac Fil innerhalb 20, bzw. mit Versiegelungslack 24 Wochen nicht erreicht (Abbildung 12), so dass die kumulativen Messwerte des Glasionomermaterials über denen der letztgenannten liegen ($p < 0,05$). Unter den Kompomeren setzte Compoglass F am ersten Tag, abgesehen vom Vergleich zum Compoglass, und kumulativ die größten Mengen an Fluoridionen frei ($p < 0,05$). Compoglass zeigte kumulativ die zweithöchste Fluoridabgabe. Diese machte etwa $\frac{3}{4}$ der Freisetzungsrates des Glasionomermaterials Ketac Fil aus ($p < 0,05$). Verglichen mit der Gesamtfluoridabgabe aus den Kompomeren Dyract und Dyract AP ist die Fluoridmenge, welche aus dem Ketac Fil während 16 bzw. 20 Lagerungswochen freigesetzt wurde, doppelt so hoch ($p < 0,05$).

Die geringste Fluoridemission wurde am ersten Tag und auch kumulativ für das Kompomer Hytac gemessen (jeweils $p < 0,05$). Gegenüber ihren Vorgänger setzte sowohl Compoglass F als auch Dyract AP deutlich mehr Fluoridionen frei ($p < 0,05$).

5.3.2 Gewichtsveränderungen der Prüfkörper in Phosphatpuffer pH 4,0

Ab dem ersten Tag der Lagerung in Phosphatpuffer pH 4,0 war ein kontinuierlicher Gewichtsverlust der Prüfkörper aller untersuchten Materialien zu beobachten (Abbildung 13 und 14). Dies unterscheidet sich prinzipiell von dem Verhalten der Kompomer-Proben in neutralem oder leicht saurem Milieu (pH 7,0; pH 6,8). Während in Aqua bidestillata oder Phosphatpuffer pH 6,8 die Kompomer-Prüfkörper in den ersten Untersuchungswochen an Gewicht zunahm, haben die Kompomer-Proben nach 96 Wochen Lagerung im sauren Medium Phosphatpuffer pH 4,0 ca. 1/5 ihrer Ausgangsmasse verloren (Tabelle 11).

Gewicht, g

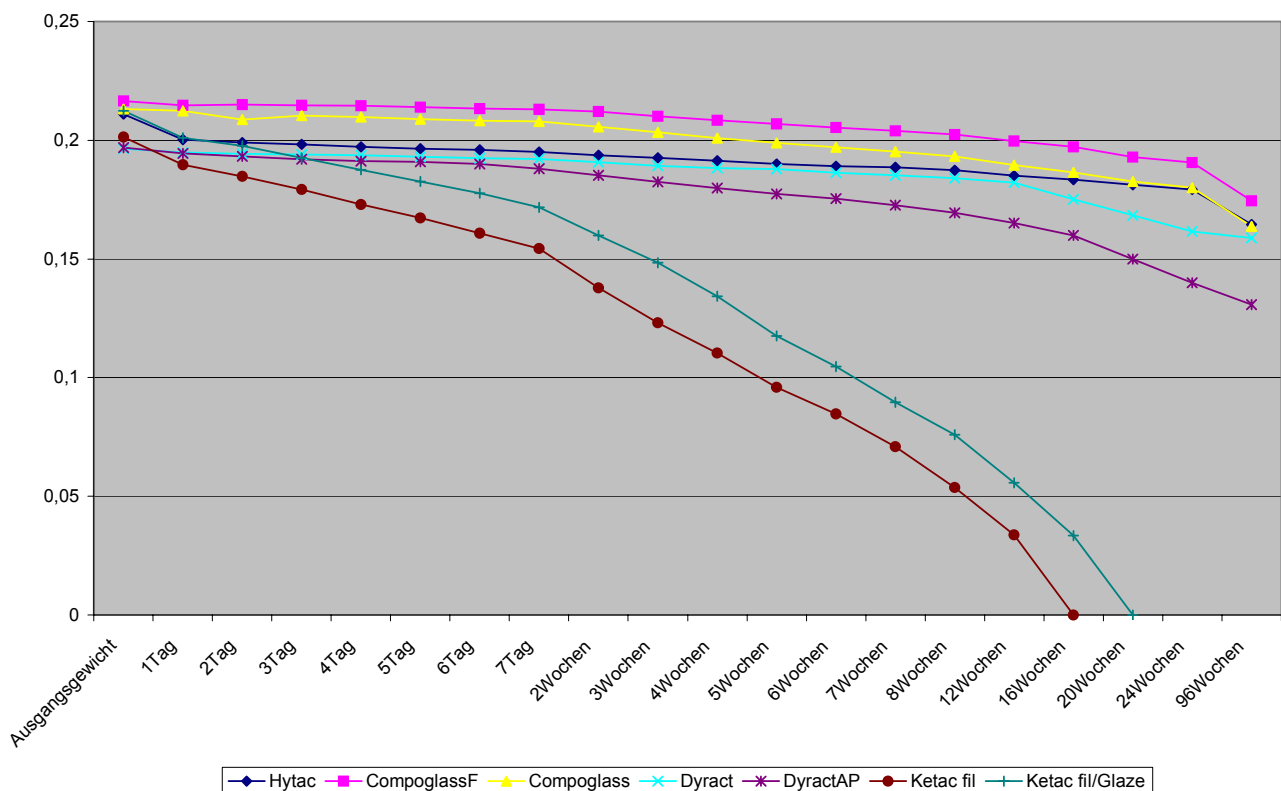


Abbildung 13: Gewichtsveränderungen von Prüfkörpern aus Kompomeren und Ketac Fil innerhalb von 96 Wochen Lagerung in Phosphatpuffer pH 4,0.

Bei der Lagerung im Phosphatpuffer pH 4,0 wurde festgestellt, dass die Glasionomierzement-Prüfkörper die höchste Löslichkeit aufweisen. Bereits in der 16. Untersuchungswoche hatten

sich die Ketac Fil-Proben vollständig aufgelöst. Die mit Versiegelungslack überzogene Probekörpern hatten sich in der 20. Lagerungswoche aufgelöst (Tabelle 11).

Tabelle 11: Die Mittelgewichte (g) von Kompomer- und Ketac Fil-Prüfkörpern in Phosphatpuffer pH 4,0 und die jeweiligen Standardabweichungen ($\bar{g} \pm s$).

	<i>Ausgang</i>	<i>2 Tage</i>	<i>3 Wochen</i>	<i>7 Wochen</i>	<i>12 W'en</i>	<i>16 W'en</i>	<i>96 W'en</i>
Hytac	<u>0,2111</u> 0,027	<u>0,1990</u> 0,009	<u>0,1926</u> 0,008	<u>0,1887</u> 0,008	<u>0,1850</u> 0,008	<u>0,1834</u> 0,007	<u>0,1645</u> 0,007
Compo- glass	<u>0,2132</u> 0,017	<u>0,2088</u> 0,016	<u>0,2033</u> 0,017	<u>0,1952</u> 0,017	<u>0,1895</u> 0,017	<u>0,1865</u> 0,017	<u>0,1638</u> 0,018
Compo- glass F	<u>0,2165</u> 0,010	<u>0,2149</u> 0,010	<u>0,2100</u> 0,010	<u>0,2039</u> 0,010	<u>0,1996</u> 0,010	<u>0,1973</u> 0,010	<u>0,1745</u> 0,010
Dyract	<u>0,1965</u> 0,013	<u>0,1942</u> 0,013	<u>0,1892</u> 0,013	<u>0,1853</u> 0,014	<u>0,1821</u> 0,014	<u>0,1752</u> 0,014	<u>0,1588</u> 0,015
Dyract AP	<u>0,1968</u> 0,018	<u>0,1932</u> 0,018	<u>0,1824</u> 0,017	<u>0,1726</u> 0,016	<u>0,1652</u> 0,016	<u>0,1599</u> 0,016	<u>0,1308</u> 0,015
Ketac Fil	<u>0,2013</u> 0,007	<u>0,1848</u> 0,007	<u>0,1232</u> 0,008	<u>0,0708</u> 0,007	<u>0,0338</u> 0,009	*	*
Ketac Fil + glaze	<u>0,2125</u> 0,021	<u>0,1976</u> 0,018	<u>0,1485</u> 0,017	<u>0,0896</u> 0,016	<u>0,0557</u> 0,019	<u>0,0335</u> 0,019	*

* keine Werte auf Grund der Auflösung der Prüfkörper

Gewicht, g

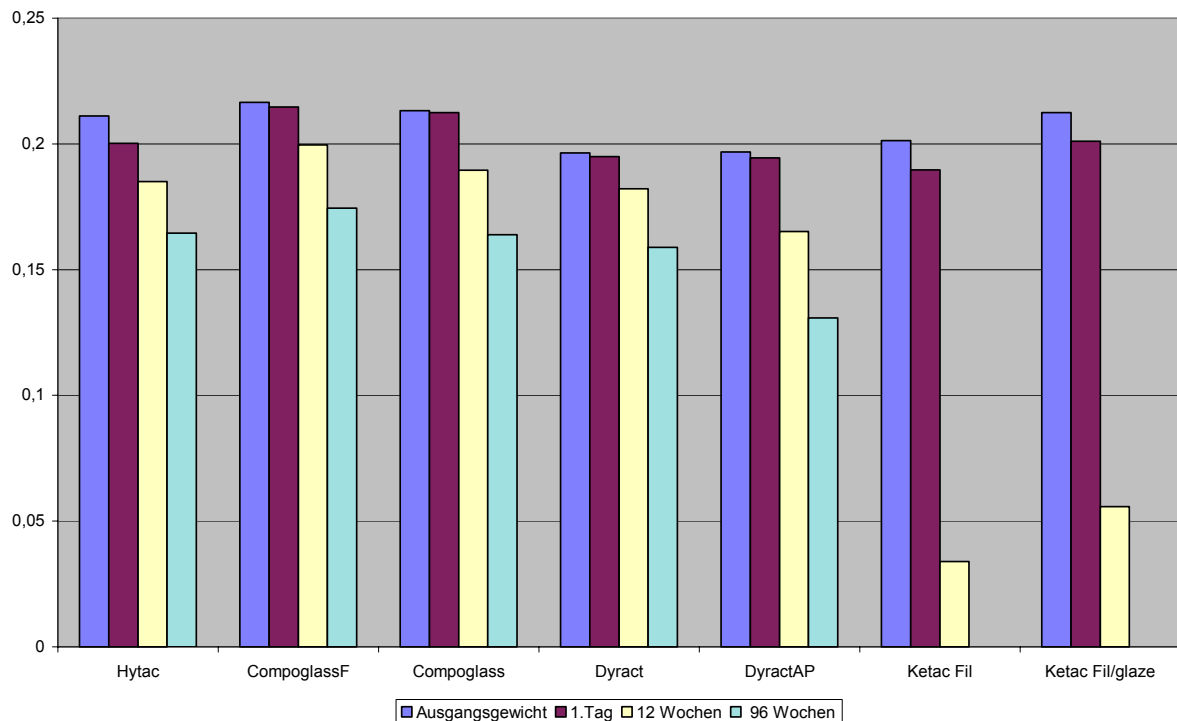


Abbildung 14: Gewichtsverlust von Prüfkörpern aus Kompomeren und einem konventionellen Glasionomermaterial mit und ohne Versiegelungslack innerhalb von 96 Wochen Lagerung in Phosphatpuffer pH 4,0.

5.4 Lagerung in künstlichem Speichel pH 4,0

5.4.1 Fluoridfreisetzung in künstlichem Speichel pH 4,0 (Messreihe IV)

Nach der Lagerung in künstlichem Speichel pH 4,0 wurde für alle untersuchten Materialien die höchste Fluoridemission nach 24 Stunden registriert. Danach gingen die Einzelmesswerte auf deutlich geringere Werte zurück (Abbildung 15).

Tabelle 12: Fluoridfreisetzung in künstlichem Speichel pH 4,0 innerhalb der ersten Woche ($\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2 \bar{x} \pm s$).

	1. Tag	2. Tag	3. Tag	4. Tag	5. Tag	6. Tag	7. Tag
Hytac	<u>2,63</u> 0,64	<u>1,23</u> 0,33	<u>1,32</u> 0,39	<u>1,19</u> 0,46	<u>1,38</u> 1,26	<u>0,84</u> 0,21	<u>1,04</u> 0,32
Compo- glass	<u>11,20</u> 1,11	<u>4,00</u> 0,49	<u>4,73</u> 0,61	<u>4,38</u> 0,43	<u>3,94</u> 0,43	<u>1,77</u> 0,43	<u>3,41</u> 0,35
Compo- glass F	<u>8,71</u> 0,78	<u>2,57</u> 0,24	<u>3,85</u> 0,76	<u>4,13</u> 0,36	<u>3,58</u> 1,59	<u>2,80</u> 0,28	<u>3,13</u> 1,04
Dyract	<u>7,00</u> 0,61	<u>3,24</u> 0,66	<u>2,60</u> 0,45	<u>2,16</u> 0,38	<u>2,14</u> 0,32	<u>2,20</u> 0,11	<u>1,47</u> 0,21
Dyract AP	<u>8,27</u> 0,73	<u>5,31</u> 1,03	<u>6,20</u> 1,84	<u>2,57</u> 0,53	<u>2,39</u> 0,30	<u>2,37</u> 0,28	<u>1,90</u> 0,19
Ketac Fil	<u>26,34</u> 1,89	<u>11,16</u> 1,85	<u>10,89</u> 1,24	<u>11,69</u> 1,74	<u>9,71</u> 1,22	<u>11,33</u> 1,78	<u>8,13</u> 1,43
Ketac Fil + glaze	<u>27,02</u> 13,05	<u>9,61</u> 2,43	<u>7,99</u> 1,69	<u>8,96</u> 1,20	<u>11,69</u> 1,79	<u>6,72</u> 1,30	<u>8,07</u> 1,11

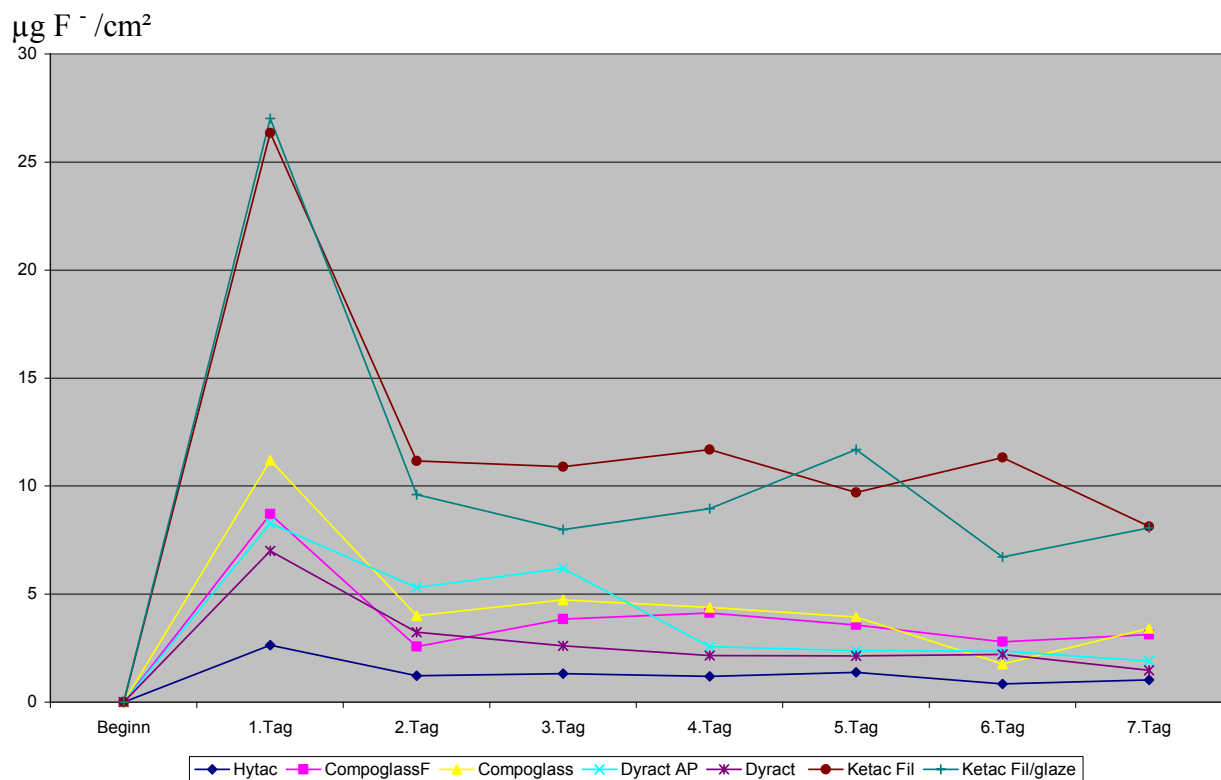


Abbildung 15: Fluoridfreisetzung aus Komposomeren und dem Glasionomerzement Ketac Fil in künstlichem Speichel pH 4,0 innerhalb der ersten Woche.

Bei den Kompomeren Dyract AP, Compoglass und Compoglass F war am dritten Tag der Messungen noch mal ein leichter Anstieg der Fluoridabgabe zu beobachten. Beim Glasionomerzement Ketac Fil war dies am vierten und bei Ketac Fil mit der Ketac glaze Beschichtung am fünften Tag der Fall (Abbildung 15).

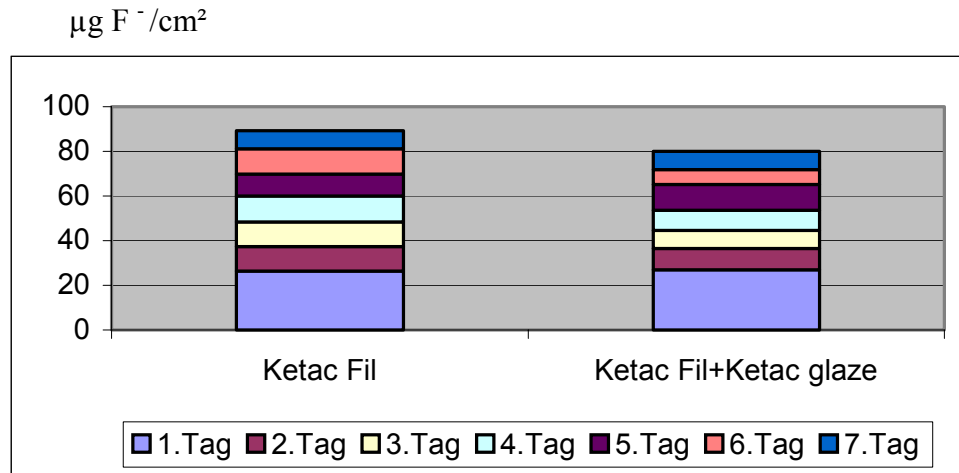


Abbildung 16: Kumulative Fluoridfreisetzung aus dem konventionellen Glasionomerzement Ketac Fil in künstlichem Speichel pH 4,0 mit und ohne Beschichtung mit dem Versiegelungslack Ketac glaze innerhalb der ersten Woche.

Tabelle 13: Kumulative Fluoridfreisetzung in künstlichem Speichel pH 4,0 ($\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$ $\bar{x} \pm s$)

	1. Tag	2 Tage	7 Tage	4 Wochen	24 W'en	72 W'en	96 W'en
Hytac	<u>2,63</u> 0,64	<u>3,86</u> 0,89	<u>9,62</u> 2,31	<u>13,56</u> 2,92	<u>22,51</u> 4,01	<u>31,90</u> 4,37	<u>37,26</u> 4,82
Compo- glass	<u>11,20</u> 1,11	<u>15,20</u> 1,39	<u>33,44</u> 2,08	<u>44,64</u> 2,06	<u>84,94</u> 3,52	<u>102,00</u> 3,61	<u>109,60</u> 3,77
Compo- glass F	<u>8,71</u> 0,78	<u>11,29</u> 0,91	<u>28,78</u> 1,82	<u>42,77</u> 1,94	<u>88,80</u> 2,54	<u>108,66</u> 2,93	<u>117,46</u> 3,08
Dyract	<u>7,00</u> 0,61	<u>10,24</u> 0,92	<u>20,81</u> 1,87	<u>31,04</u> 0,73	<u>59,87</u> 2,32	<u>75,15</u> 2,44	<u>82,36</u> 2,60
Dyract AP	<u>8,27</u> 0,73	<u>13,58</u> 1,70	<u>29,02</u> 3,89	<u>43,49</u> 4,16	<u>79,20</u> 5,91	<u>97,04</u> 5,59	<u>103,98</u> 5,66
Ketac Fil	<u>26,34</u> 1,89	<u>37,50</u> 3,13	<u>89,25</u> 7,61	<u>121,82</u> 9,82	<u>180,10</u> 15,75	<u>196,25</u> 17,46	<u>203,79</u> 17,42
Ketac Fil + glaze	<u>27,02</u> 13,05	<u>36,62</u> 15,18	<u>80,06</u> 19,22	<u>120,11</u> 22,07	<u>176,29</u> 29,13	<u>195,65</u> 29,31	<u>203,27</u> 29,64

Durch das Auftragen des lichterhärtenden Versiegelungslackes auf die Ketac Fil-Probekörper war innerhalb der ersten Untersuchungswoche eine geringe initiale Hemmung der Fluoridfreisetzung (ca. 10%) zu registrieren (Abbildung 16). Danach setzten die Ketac Fil-Prüfkörper mit und ohne Versiegelung kumulativ annähernd identische Fluoridmengen frei (Tabelle 13). Signifikante Veränderungen durch das Auftragen von Ketac glaze bestanden weder am ersten Tag noch kumulativ ($p > 0,05$).

Alle untersuchten Materialien setzten über den gesamten Untersuchungszeitraum von 96 Wochen in künstlichem Speichel pH 4,0 Fluoridionen frei. Die Fluoridabgabe des Vergleichswerkstoffes Ketac Fil lag im künstlichen Speichel pH 4,0 wesentlich höher als bei den Kompomeren ($p < 0,05$). Compoglass F zeigte unter den Kompomeren die höchste kumulative Fluoridfreisetzung ($p < 0,05$), gefolgt von Compoglass und Dyract AP. Zwischen letzteren bestanden keine bedeutende Unterschiede hinsichtlich der kumulativen Fluoridabgabe ($p > 0,05$).

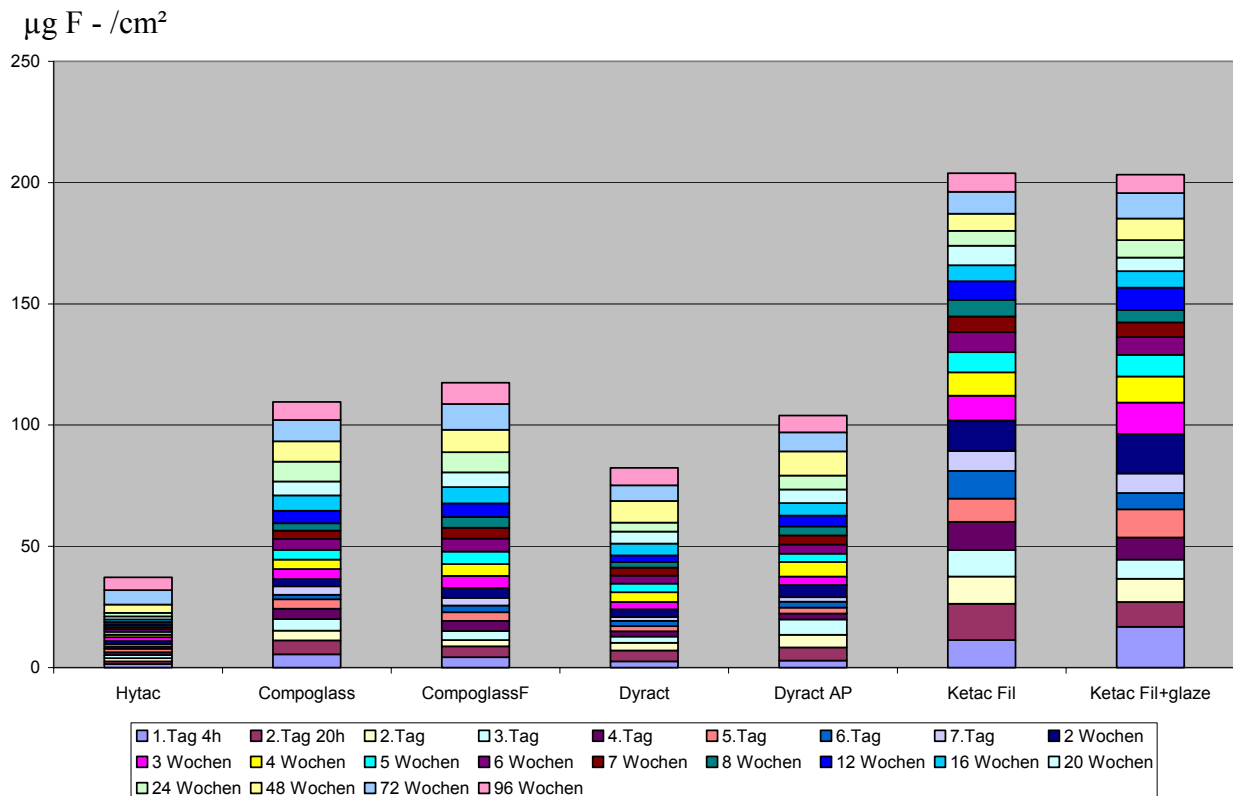


Abbildung 17: Kumulative Fluoridfreisetzung in künstlichem Speichel pH 4,0 innerhalb von 96 Wochen.

Die niedrigste Fluoridemission wurde für das Kompomer Hytac registriert ($p < 0,05$).

Verglichen mit dem Compoglass F betrug der kumulative Wert an freigesetzten Fluoridionen etwa ein Drittel. Dyract gab im künstlichen Speichel pH 4,0 deutlich weniger Fluoridionen ab als Dyract AP ($p < 0,05$). Jedoch war die Freisetzungsrate von Dyract doppelt so hoch als beim Hytac.

5.4.2 Gewichtsveränderungen der Prüfkörper in künstlichem Speichel pH 4,0.

Bei der Aufbewahrung der Proben im künstlichen Speichel pH 4,0 zeigte der konventionelle Glasionomerzement Ketac Fil die höchste Löslichkeit. Dabei hatten Ketac Fil-Proben ohne das Auftragen des Versiegelungslackes einen größeren Gewichtsverlust als Ketac Fil-Prüfkörper mit Ketac glaze Beschichtung. Bereits am ersten Lagerungstag im künstlichen

Speichel pH 4,0 verloren die Ketac Fil-Prüfkörper 3,6% ihres mittleren Ausgangsgewichtes. Die mit dem Versiegelungslack Ketac glaze überzogenen Proben verloren am ersten Tag der Eluation 2,5% ihrer Ausgangsmasse. Während der folgenden 20 Wochen hatten die Glasionomerzement-Prüfkörper an Gewicht zugenommen.

Tabelle 14: Die Mittelgewichte (g) von Kompomer- und Ketac Fil-Prüfkörpern in künstlichem Speichel pH 4,0 und die entsprechenden Standardabweichungen ($\bar{g} \pm s$).

	<i>Ausgang</i>	<i>2 Tage</i>	<i>3 Wochen</i>	<i>7 Wochen</i>	<i>12 W'en</i>	<i>16 W'en</i>	<i>96 W'en</i>
Hytac	<u>0,2116</u> 0,006	<u>0,2115</u> 0,006	<u>0,2122</u> 0,006	<u>0,2125</u> 0,006	<u>0,2130</u> 0,006	<u>0,2133</u> 0,006	<u>0,2130</u> 0,006
Compo- glass	<u>0,2120</u> 0,006	<u>0,2124</u> 0,006	<u>0,2129</u> 0,006	<u>0,2130</u> 0,006	<u>0,2130</u> 0,006	<u>0,2130</u> 0,006	<u>0,2117</u> 0,006
Compo- glass F	<u>0,2147</u> 0,013	<u>0,2152</u> 0,013	<u>0,2159</u> 0,014	<u>0,2165</u> 0,013	<u>0,2164</u> 0,013	<u>0,2166</u> 0,013	<u>0,2152</u> 0,013
Dyract	<u>0,1930</u> 0,012	<u>0,1932</u> 0,012	<u>0,1936</u> 0,013	<u>0,1941</u> 0,013	<u>0,1940</u> 0,013	<u>0,1938</u> 0,013	<u>0,1935</u> 0,013
Dyract AP	<u>0,2009</u> 0,015	<u>0,2013</u> 0,015	<u>0,2018</u> 0,015	<u>0,2025</u> 0,015	<u>0,2022</u> 0,015	<u>0,2021</u> 0,015	<u>0,2012</u> 0,015
Ketac Fil	<u>0,2035</u> 0,015	<u>0,1963</u> 0,014	<u>0,1978</u> 0,015	<u>0,1985</u> 0,015	<u>0,1994</u> 0,015	<u>0,1990</u> 0,015	<u>0,1984</u> 0,015
Ketac Fil + glaze	<u>0,2158</u> 0,015	<u>0,2107</u> 0,014	<u>0,2123</u> 0,014	<u>0,2123</u> 0,015	<u>0,2128</u> 0,015	<u>0,2135</u> 0,015	<u>0,2125</u> 0,015

Gewicht,g

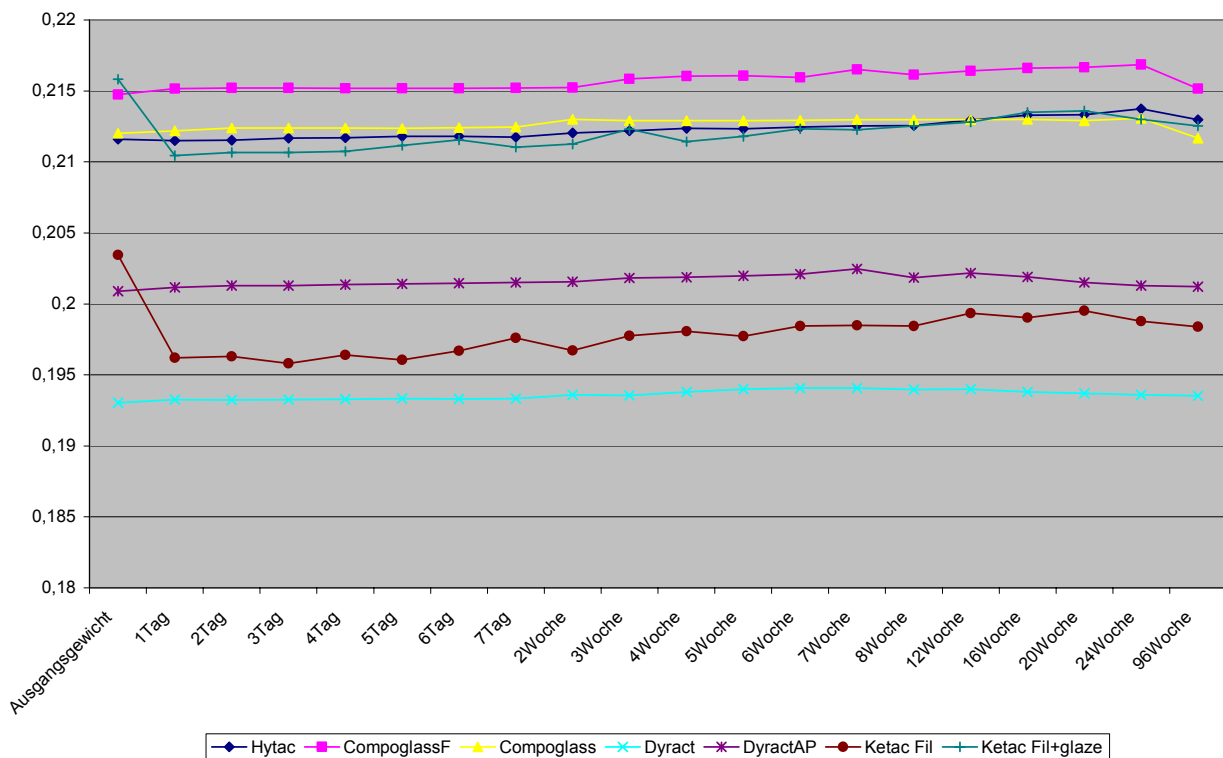


Abbildung 18: Gewichtsveränderungen von Prüfkörpern aus Kompomeren und einem konventionellen Glasionomerzement mit und ohne Versiegelungslack innerhalb von 96 Wochen Lagerung in künstlichem Speichel pH 4,0.

Nach 24 Wochen Lagerung war ein weiterer Masseverlust bei den Ketac Fil-Proben zu beobachten, so dass nach der gesamten Untersuchungszeit die Massenwerte der Prüfkörper unter ihrem initialen Gewicht lagen (Abbildung 19). Die Kompomer-Proben nahmen ab dem ersten Lagerungstag im künstlichen Speichel pH 4,0 an Gewicht zu. Während der ersten 24 Wochen war bei den Kompomeren Hytac, Compoglass und Compoglass F ein sehr geringer Gewichtszuwachs zu registrieren. Danach verloren die Proben an Masse, dabei erreichten die Compoglass-Proben wieder ihr Initialgewicht. Bei allen anderen Kompomer-Proben war das Endgewicht höher als das Ausgangsgewicht. Dyract- und Dyract AP-Prüfkörper zeigten ihren höchsten mittleren Massewert in der 7. Woche und danach einen langsamen aber kontinuierlichen Gewichtsverlust (Abbildung 18). Dyract wies während der gesamten Versuchsdauer die geringsten Gewichtsveränderungen auf.

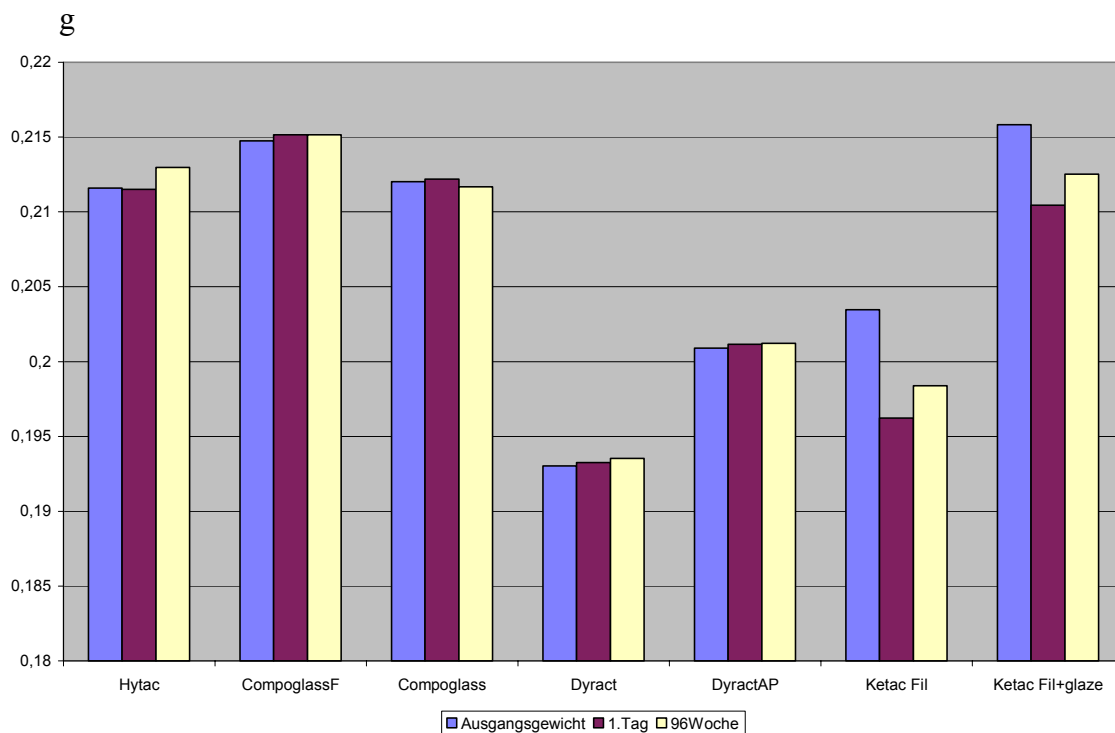


Abbildung 19: Gewichtsveränderungen von Kompomer- und Ketac Fil-Proben mit und ohne Versiegelungslack Ketac glaze am ersten und letzten Untersuchungstag in künstlichem Speichel pH 4,0.

5.5 Lagerung in künstlichem Speichel pH 6,8

5.5.1 Fluoridfreisetzung in künstlichem Speichel pH 6,8 (Messreihe V).

Die höchste Fluoridemission wurde bei allen in dieser Messreihe untersuchten Materialien nach 24 Stunden Lagerung registriert. Am zweiten Tag ging die Fluoridabgabe bei den meisten Werkstoffen stark zurück. Nur bei Dyract AP war ein deutlicher Rückgang erst am vierten Tag zu beobachten.

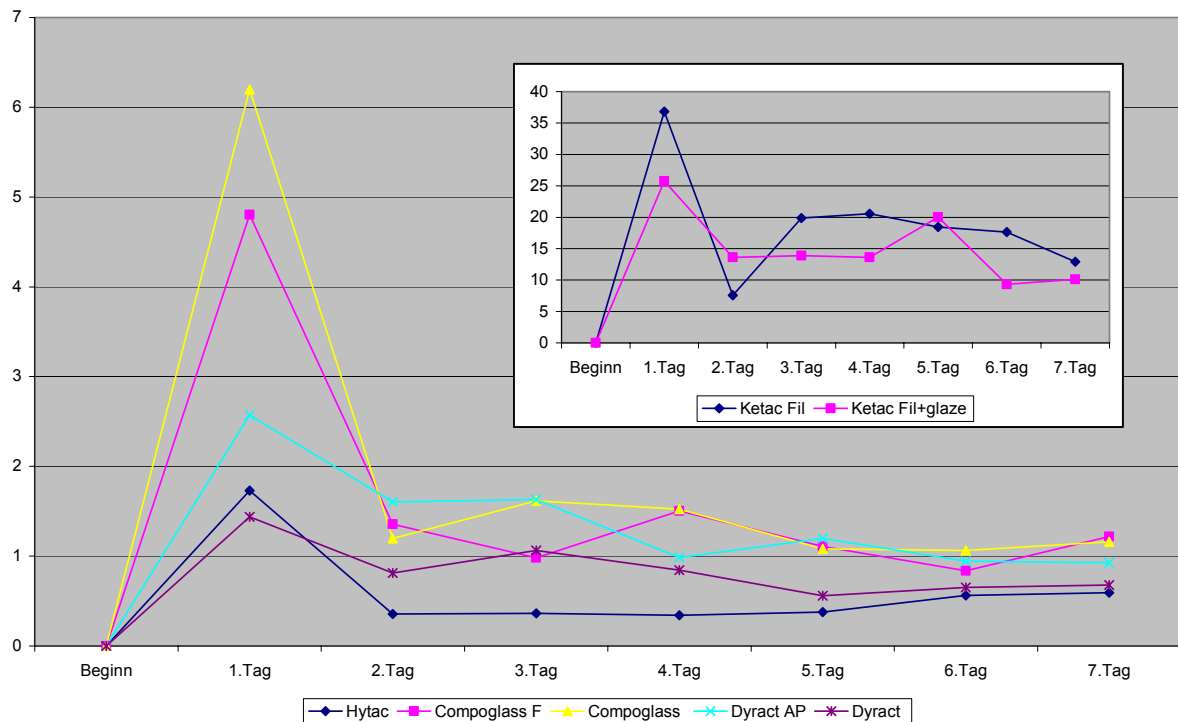
$\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$ 

Abbildung 20: Fluoridfreisetzung in künstlichem Speichel pH 6,8 innerhalb der ersten Woche.

Auf Grund der großen Differenz Kompomere/Glasionomerzement wurde die zweigeteilte Abbildung notwendig.

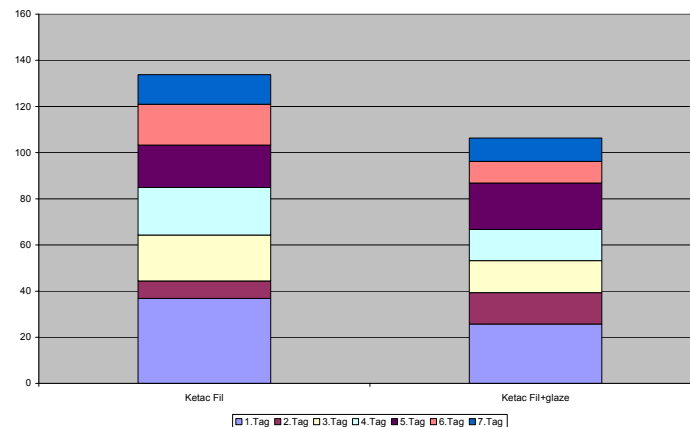
 $\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$ 

Abbildung 21: Kumulative Fluoridfreisetzung aus dem konventionellen Glasionomerzement Ketac Fil in künstlichem Speichel pH 6,8 mit und ohne Beschichtung mit dem Versiegelungslack Ketac glaze innerhalb der ersten Woche.

Der Glasionomerzement Ketac Fil zeigte beginnend am ersten Tag der Untersuchung im Verhältnis zu den Kompomeren eine bedeutend höhere Fluoridabgabe ($p < 0,05$). Innerhalb der Gruppe der Kompomere setzte Compoglass am ersten Tag die höchste Menge an Fluoridionen frei ($p < 0,05$). Lediglich gegenüber den initialen Messwerten des Compoglass F

($p > 0,05$) bestand keine Signifikanz der Differenzen. Diese Tendenz setzt sich im Verlauf der ersten Woche fort. Verglichen mit dem Glasionomerzement Ketac Fil betrug die Freisetzung aber nur etwa 10%. Ketac Fil zeigte vom zweiten bis zum vierten Tag der Lagerung einen erneuten Anstieg der Fluoridabgabe. Nach Auftragen des Versiegelungslackes Ketac glaze war dieser erst am fünften Tag zu beobachten (Tabelle 15).

Tabelle 15: Fluoridfreisetzung in künstlichem Speichel pH 6,8 innerhalb der ersten sieben Tage ($\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2 \bar{x} \pm s$).

	1.Tag	2.Tag	3.Tag	4.Tag	5.Tag	6.Tag	7.Tag
Hytac	<u>1,73</u> 0,51	<u>0,36</u> 0,07	<u>0,36</u> 0,04	<u>0,34</u> 0,07	<u>0,38</u> 0,09	<u>0,56</u> 0,08	<u>0,59</u> 0,04
Compo- glass	<u>6,20</u> 1,11	<u>1,20</u> 0,17	<u>1,61</u> 0,29	<u>1,52</u> 0,19	<u>1,08</u> 0,24	<u>1,06</u> 0,21	<u>1,16</u> 0,21
Compo- glass F	<u>4,80</u> 1,52	<u>1,35</u> 0,55	<u>0,98</u> 0,45	<u>1,50</u> 0,24	<u>1,11</u> 0,23	<u>0,84</u> 0,24	<u>1,22</u> 0,49
Dyract	<u>1,44</u> 0,44	<u>0,81</u> 0,15	<u>1,06</u> 0,20	<u>0,84</u> 0,15	<u>0,56</u> 0,12	<u>0,65</u> 0,10	<u>0,68</u> 0,08
Dyract AP	<u>2,57</u> 0,38	<u>1,61</u> 0,26	<u>1,63</u> 0,22	<u>0,99</u> 0,07	<u>1,20</u> 0,23	<u>0,94</u> 0,08	<u>0,93</u> 0,14
Ketac Fil	<u>36,82</u> 8,11	<u>7,60</u> 5,94	<u>19,87</u> 3,27	<u>20,55</u> 3,96	<u>18,45</u> 5,75	<u>17,64</u> 4,59	<u>12,94</u> 4,29
Ketac Fil + glaze	<u>25,73</u> 11,45	<u>13,60</u> 7,66	<u>13,85</u> 7,27	<u>13,60</u> 6,65	<u>20,05</u> 9,44	<u>9,35</u> 5,35	<u>10,10</u> 4,47

Das Auftragen des lichthärtenden Versiegelungslackes Ketac glaze auf die Ketac Fil-Prüfkörper führte innerhalb der ersten Lagerungswoche zu einer um etwa 20% verringerten Fluoridabgabe (Abbildung 21). Während sich die Abdeckung des Glasionomerzementes am ersten Tag noch ohne statistische Relevanz zeigte ($p > 0,05$), bestand eine solche hinsichtlich der kumulativen Vergleichswerte ($p < 0,05$). Für die Kompomere Compoglass und Compoglass F wurde am vierten Tag der Untersuchung im künstlichem Speichel pH 6,8 ein leichter Anstieg der Fluoridfreisetzung registriert. Die Mittelwerte der Messungen und die Standardabweichungen an den ersten sieben Tagen sind in der Tabelle 15 dargestellt. Bei allen Materialien konnte eine Fluoridfreisetzung über den gesamten Messzeitraum von 96 Wochen festgestellt werden. Der als Vergleichswerkstoff dienende konventionelle Glasionomerzement Ketac Fil setzte kumulativ signifikant mehr Fluoridionen frei als die Kompomere ($p < 0,05$). Seine Fluoridemission war verglichen mit dem Compoglass F etwa 4 mal höher (Abbildung 22). Innerhalb der Kompomere wurde die höchste Fluoridemission über den gesamten Zeitraum bei Dyract AP gemessen. Compoglass F zeigte kumulativ die zweithöchste Fluoridabgabe. Zwischen diesen beiden Kompomeren der zweiten Generation bestanden keine signifikanten Abweichungen der Fluoridmesswerte ($p > 0,05$). Compoglass F

und Compoglass setzten im künstlichen Speichel pH 6,8 vergleichbare Mengen an Fluorid frei ($p > 0,05$). Ihnen gegenüber war die Fluoridabgabe bei den Kompomeren Dyract und Hytac deutlich niedriger ($p < 0,05$).

Tabelle16: Kumulative Fluoridfreisetzung in künstlichem Speichel pH 6,8 innerhalb von 96 Wochen ($\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2 \bar{x} \pm s$).

	1.Tag	2 Tage	7 Tage	4Wochen	24 W'en	72 W'en	96 W'en
Hytac	<u>1,73</u> 0,51	<u>2,08</u> 0,55	<u>4,32</u> 0,55	<u>5,85</u> 0,69	<u>8,95</u> 0,93	<u>16,77</u> 1,67	<u>18,68</u> 1,64
Compoglass	<u>6,20</u> 1,11	<u>7,39</u> 1,13	<u>13,83</u> 1,46	<u>17,21</u> 1,68	<u>35,34</u> 3,19	<u>52,91</u> 3,96	<u>61,35</u> 4,49
Compoglass F	<u>4,80</u> 1,52	<u>6,16</u> 1,93	<u>11,81</u> 2,67	<u>17,63</u> 3,99	<u>38,76</u> 5,18	<u>58,04</u> 5,53	<u>67,38</u> 6,40
Dyract	<u>1,44</u> 0,44	<u>2,25</u> 0,48	<u>6,05</u> 0,41	<u>9,32</u> 0,79	<u>27,71</u> 1,52	<u>40,71</u> 4,17	<u>46,48</u> 4,26
Dyract AP	<u>2,57</u> 0,38	<u>4,18</u> 0,53	<u>9,86</u> 0,72	<u>16,64</u> 1,50	<u>47,90</u> 3,26	<u>65,95</u> 4,08	<u>72,09</u> 4,91
Ketac Fil	<u>36,82</u> 8,11	<u>44,42</u> 12,64	<u>133,86</u> 27,74	<u>188,06</u> 39,52	<u>250,30</u> 44,87	<u>277,97</u> 45,93	<u>287,83</u> 46,17
Ketac Fil + glaze	<u>25,73</u> 11,45	<u>39,32</u> 18,74	<u>106,28</u> 45,19	<u>156,81</u> 59,47	<u>226,55</u> 81,63	<u>265,10</u> 86,06	<u>280,35</u> 88,22

$\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$

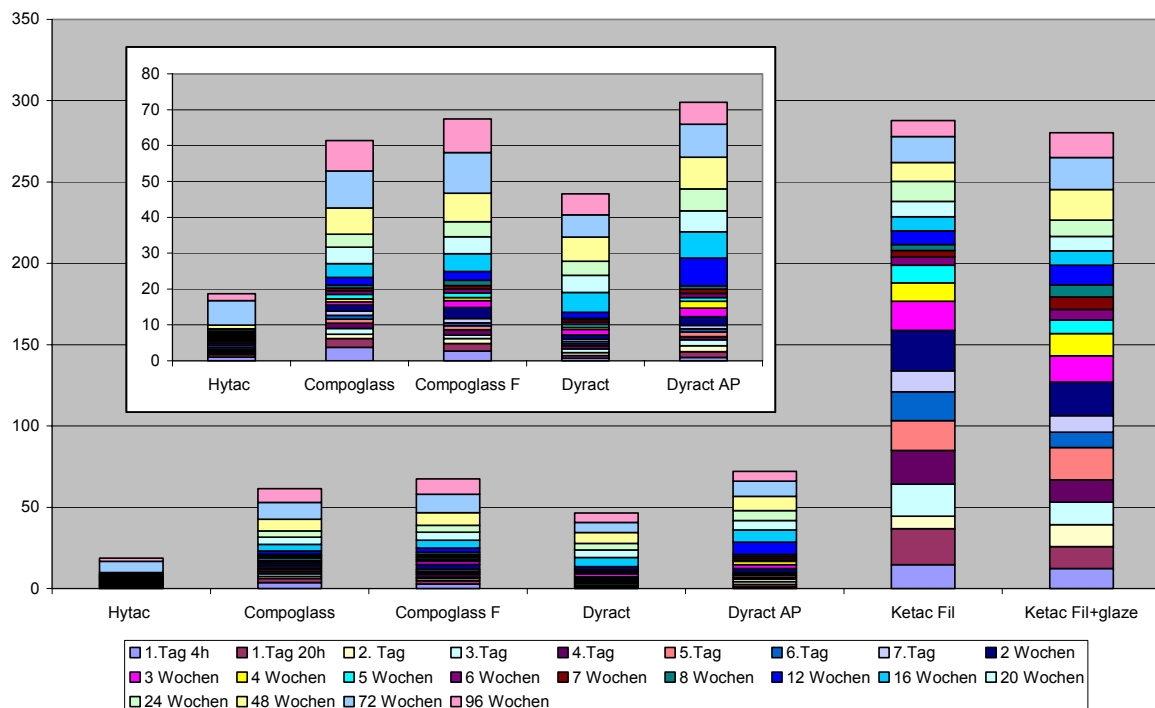


Abbildung 22: Kumulative Fluoridfreisetzung in künstlichem Speichel pH 6,8 innerhalb von 96 Wochen.

Auf Grund der großen Differenz Kompomere/Glasionomierzement wurde eine zweigeteilte Abbildung notwendig.

5.5.2 Gewichtsveränderungen der Prüfkörper in künstlichem Speichel pH 6,8.

Bei Betrachtung der Gewichtsveränderungen über den gesamten Aufbewahrungszeitraum von 96 Wochen in künstlichem Speichel pH 6,8 fällt auf, dass die Proben aus dem konventionellen Glasionomerzement Ketac Fil die höchste Löslichkeit aufweisen. Sie verloren an den ersten Tagen der Eluation wesentlich an Gewicht. Der mittlere Massewert der Ketac Fil-Proben war bereits am zweiten Tag der Untersuchung 3,7% niedriger als zu Versuchsbeginn. Das Auftragen des Versiegelungslackes auf die Ketac Fil-Prüfkörper führte zu einer Hemmung der Löslichkeit. Mit Ketac glaze überzogene Ketac Fil-Probekörper verloren am ersten Lagerungstag 2,6% ihrer mittleren Ausgangsmasse.

Während der folgenden 20-wöchigen Eluation im künstlichen Speichel pH 6,8 nahmen die Glasionomerzement-Prüfkörper zunächst an Gewicht zu, zeigten jedoch danach einen geringfügigen Gewichtsverlust.

Im Gegensatz dazu nahmen die Kompomer-Proben während der ersten 12 Wochen der Aufbewahrung in künstlichem Speichel pH 6,8 an Masse zu. Compoglass und Compoglass F erreichten bis zur letzten Messung nach 96 Wochen ihr Initialgewicht annähernd wieder.

Unter den untersuchten Kompomere verloren die Dyract-Probekörper am meisten an Gewicht (Abbildung 24). Dyract AP wies innerhalb der gesamten Versuchsdauer die geringsten Gewichtsveränderungen auf (Abbildung 23).

Der Verlauf der Gewichtsveränderungen der Prüfkörper aus den untersuchten Materialien in künstlichem Speichel pH 6,8 ist in den Abbildungen 23 und 24 dargestellt.

Tabelle 17: Die Mittelgewichte (g) von Kompomer- und Ketac Fil-Prüfkörpern in künstlichem Speichel pH 6,8 und die jeweiligen Standardabweichungen ($\bar{g} \pm s$).

	<i>Ausgang</i>	<i>2 Tage</i>	<i>3 Wochen</i>	<i>7 Wochen</i>	<i>12 W'en</i>	<i>24 W'en</i>	<i>96 W'en</i>
<i>Hytac</i>	<u>0,2034</u> 0,012	<u>0,2033</u> 0,012	<u>0,2039</u> 0,012	<u>0,2043</u> 0,012	<u>0,2047</u> 0,012	<u>0,2053</u> 0,012	<u>0,2040</u> 0,012
<i>Compo-glass</i>	<u>0,2113</u> 0,010	<u>0,2115</u> 0,010	<u>0,2119</u> 0,010	<u>0,2121</u> 0,010	<u>0,2134</u> 0,010	<u>0,2132</u> 0,010	<u>0,2115</u> 0,010
<i>Compo-glass F</i>	<u>0,2115</u> 0,012	<u>0,2118</u> 0,012	<u>0,2126</u> 0,012	<u>0,2129</u> 0,012	<u>0,2129</u> 0,012	<u>0,2129</u> 0,012	<u>0,2109</u> 0,012
<i>Dyract</i>	<u>0,1959</u> 0,012	<u>0,1960</u> 0,012	<u>0,1963</u> 0,012	<u>0,1969</u> 0,012	<u>0,1968</u> 0,012	<u>0,1955</u> 0,012	<u>0,1922</u> 0,010
<i>Dyract AP</i>	<u>0,1919</u> 0,020	<u>0,1923</u> 0,020	<u>0,1928</u> 0,020	<u>0,1931</u> 0,020	<u>0,1930</u> 0,020	<u>0,1927</u> 0,020	<u>0,1912</u> 0,020
<i>Ketac Fil</i>	<u>0,2005</u> 0,016	<u>0,1930</u> 0,015	<u>0,1945</u> 0,015	<u>0,1945</u> 0,015	<u>0,1953</u> 0,015	<u>0,1943</u> 0,016	<u>0,1934</u> 0,016
<i>Ketac Fil + glaze</i>	<u>0,2250</u> 0,021	<u>0,2192</u> 0,021	<u>0,2206</u> 0,021	<u>0,2205</u> 0,021	<u>0,2207</u> 0,021	<u>0,2200</u> 0,021	<u>0,2179</u> 0,019

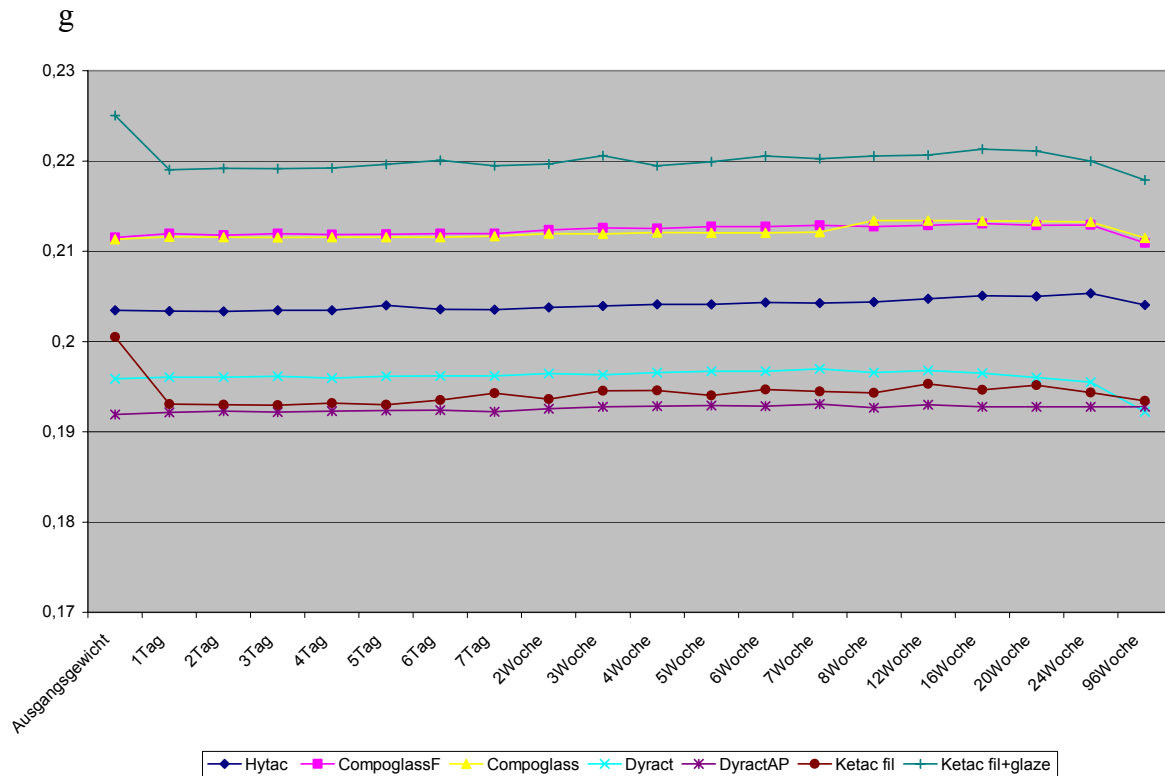


Abbildung 23: Gewichtsveränderungen von Prüfkörper aus Kompomeren und einem konventionellen Glasionomermaterial mit und ohne Versiegelungslack innerhalb von 96 Wochen Lagerung in künstlichem Speichel pH 6,8.

gewicht, g

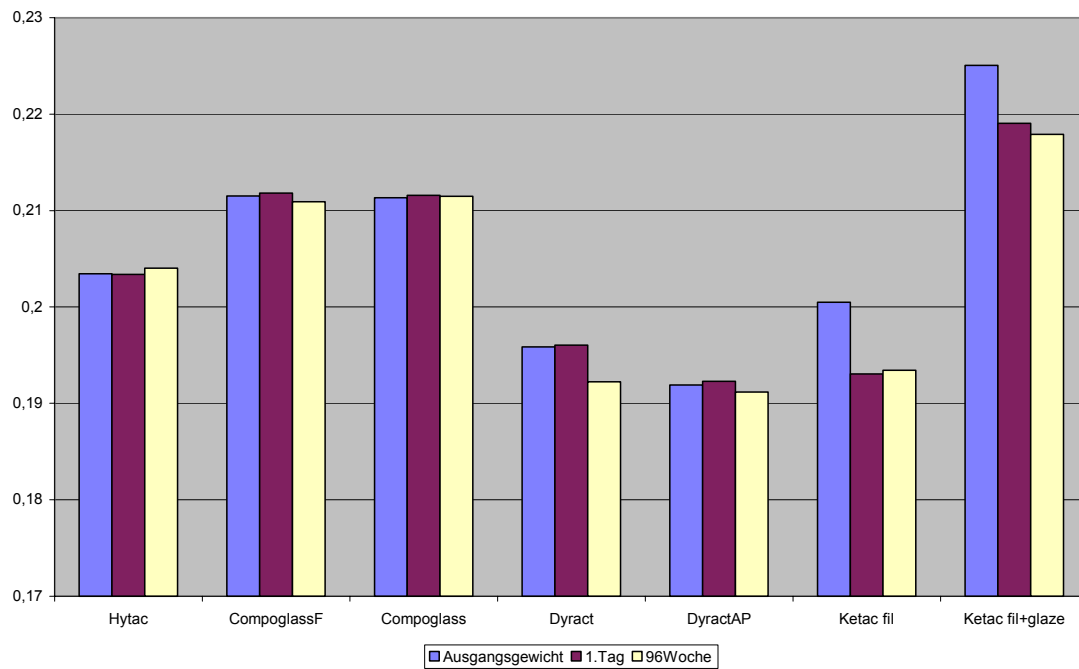


Abbildung 24: Gewichtsveränderungen von Kompomer- und Ketac Fil- Prüfkörpern mit und ohne Versiegelungslack am ersten und letzten Untersuchungstag in künstlichem Speichel pH 6,8.

5.6 Vergleich der Fluoridfreisetzung ausgewählter Werkstoffe in variablen Medien.

$\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$

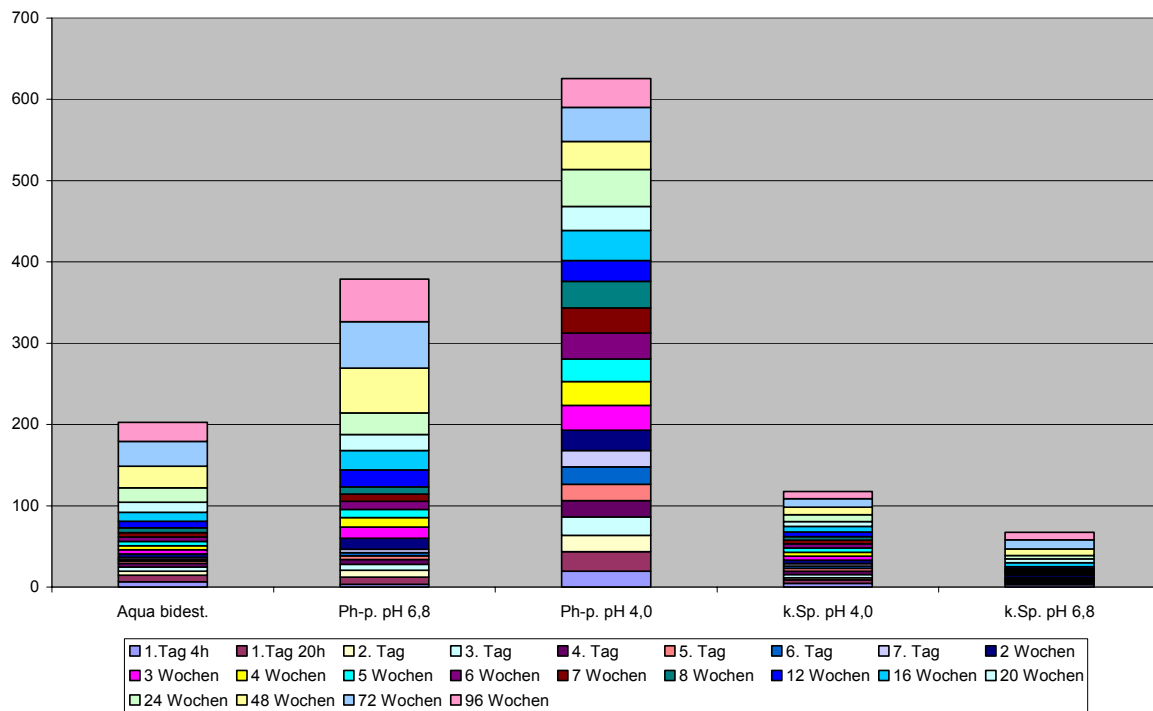


Abbildung 25: Kumulative Fluoridfreisetzung aus Compoglass F in variablen Medien.

$\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$

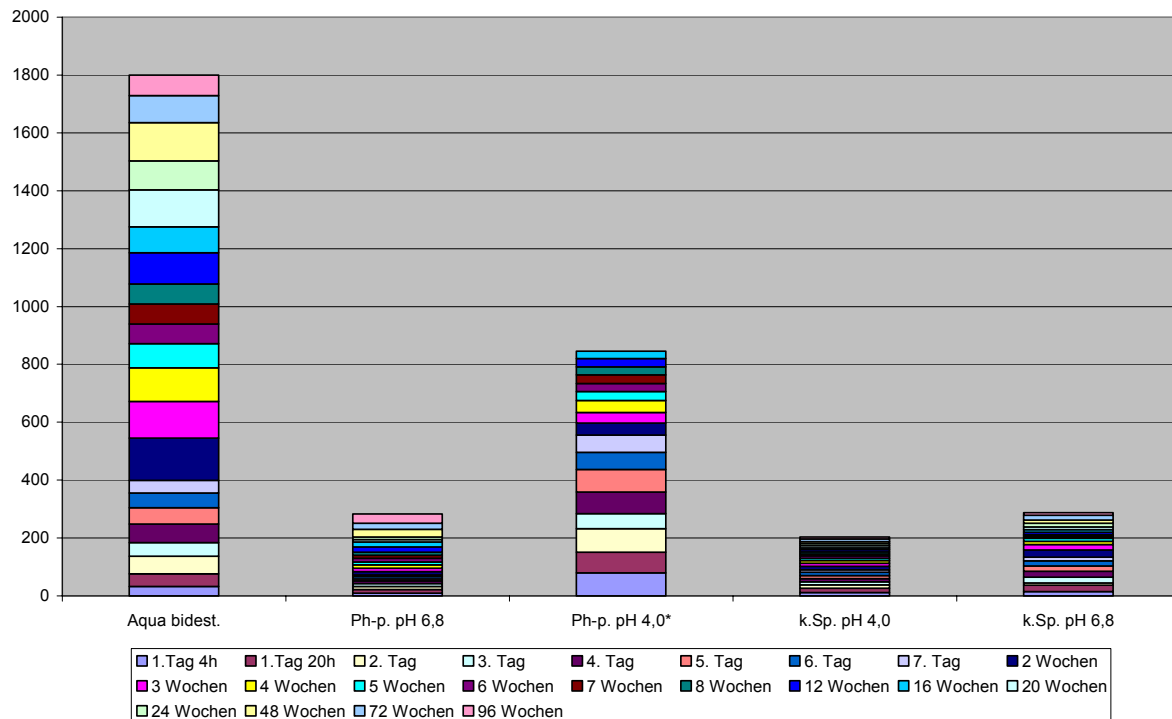


Abbildung 26: Kumulative Fluoridfreisetzung aus Ketac Fil in variablen Medien.

Wegen Zerfalls der Prüfkörper in Phosphatpuffer pH 4,0 konnten die Messungen nicht über die gesamte Versuchsdauer fortgeführt werden.

*) Abbruch wegen Auflösung der Prüfkörper nach 16 Wochen.

Ein Vergleich der Resultate zeigt, dass die höchste kumulative Fluoridmenge vom Ketac Fil im Aqua bidestillata abgegeben wurde (1800,12 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ nach 96 Wochen).

Unter Kompomeren hatte Compoglass F die höchste Fluoridemission nach 96 Wochen Lagerung im Phosphatpuffer pH 4,0 (625,47 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) und wird daher für diesen Vergleich benutzt. Eine nur sehr geringe Freisetzung von Fluorid wurde in künstlichem Speichel pH 6,8 gemessen.

Ketac Fil zeigte während der erste Aufbewahrungswoche im Phosphatpuffer pH 4,0 eine höhere Fluoridabgabe als in allen anderen Medien. Nach den ersten zwei Wochen waren die Messwerte der Fluoridfreisetzung aus Ketac Fil in Aqua bidestillata im Vergleich zu dem Phosphatpuffer pH 4,0 höher. Die im Phosphatpuffer pH 4,0 gelagerten Ketac Fil-Prüfkörper hatten sich in der 16. Untersuchungswoche vollständig aufgelöst, so dass die Fortführung der Messungen über die gesamte Versuchsdauer nicht möglich war. Die geringsten Fluoridmesswerte wurden für Ketac Fil in künstlichem Speichel pH 4,0 ermittelt.

6 Diskussion

Der umfassende Einsatz von Fluoriden ist der wichtigste Grund für den weltweiten Kariesrückgang. Fluoridierungsmaßnahmen sind nach wie vor eine tragende Säule der Kariesprophylaxe (Künzel, 1997; Gülzow, 2001). Allein auf Grund von Gruppen- und Individual-Prophylaxe bei Kindern und Jugendlichen ist die Kariesprävalenz in den letzten zwei Jahrzehnten in Deutschland erheblich gesunken (Künzel, 1997; Hellwig, 2001). Der Kernpunkt des Kariesrückgangs wird heute vor allem in dem **lokalen** Einsatz von Fluoriden in der Zahn- und Mundpflege gesehen (Konsensus – Konferenz der Internationalen Vereinigung der Zahnärzte (FDI) zur Mundgesundheit, 2000). Fluoride fördern die Remineralisation der Zahnhartsubstanzen und verkürzen die Demineralisationszeit (Hellwig et al., 1995). Ein kariespräventives Potential wird auch den fluoridhaltigen restaurativen Materialien, wie Silikatzementen bescheinigt. Aufgrund einer Freisetzung von Fluoridionen wird den Glasionomerkzementen, ähnlich wie ursprünglich den heute obsoleten Silikatzementen, eine antikariogene Wirkung auf den sie umgebenden Schmelz zugeschrieben (Maldonado et al., 1978; Kidd, 1978; Swartz et al., 1984).

Dies konnte u. a. von Staehle & Bößmann (1984) experimentell bestätigt werden. Im Gegensatz zu den Kompositmaterialien kommt es in den an Glasionomerkzement-Restaurationen grenzenden Zahngeweben zu einem Einbau der Fluoridionen und damit zu einer verringerten Anfälligkeit gegenüber Demineralisationsprozessen (Staehle & Bößmann, 1984; Berger, 1995).

Zumindest *in vitro* konnte ebenfalls nachgewiesen werden, dass die Schmelzdemineralisation um fluoridfreisetzende Kompomere geringer ausgeprägt ist als bei Amalgam und Kompositmaterialien, die kein Fluorid freisetzen (Mayer et al., 1996; Dionysopoulos et al., 1998; Kraft et al., 2001). Lediglich Mjør (1996) hat in einem vorläufigen Bericht die gegenteilige klinische Beobachtung gemacht, dass Füllungen aus Glasionomerkzement häufiger sekundäre Randkaries aufweisen als Füllungen aus Amalgam oder Komposit. Ursache dafür ist möglicherweise, dass Glasionomerkzement-Restaurationen eine relativ rauhe Oberfläche zeigen. Trotz möglicher Karieshemmung durch das Fluorid könnte es infolge einer vermehrten Anlagerung von kariogenen Bakterien auf der Füllungsoberfläche und dadurch zu einer sekundären Karies kommen (Attin et. al., 1996). Demgegenüber steht eine weitaus bessere Polierbarkeit und somit eine geringere Oberflächenrauigkeit von Kompomerfüllungen und daraus resultierende geringere Plaqueakkumulation (Lösche et al., 1996; Hickel & Kunzelmann, 1997; Haller & Günther, 1998; Brandl, 2001).

Es ist zu erwarten, dass Sekundärkaries in den der Kompomerfüllung direkt angrenzenden Schmelzarealen reduziert werden kann (*Grützner & Pflug, 1998; Lorenz, 2001*).

Die Fluoridemission von Glasionomerzementen und Kompomeren war bisher Gegenstand verschiedener Untersuchungen (*z.B. Momoi & McCabe, 1993; Attin et al., 1996; Glockmann et al., 1997*). Jedoch ist ein direkter Vergleich der Angaben schwierig, da die Testbedingungen sich voneinander unterscheiden. Das Verwenden von variablen Lagerungsmedien sowie abweichende Mengenangaben und Geometrie der Prüfkörper lassen eine Gegenüberstellung der Ergebnisse nur bedingt zu.

Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Bezug zur Oberfläche der Prüfkörper – Mikrogramm Fluorid pro Quadratzentimeter Probekörperoberfläche ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) – den auch *Momoi & McGabe (1993)* angeben, erscheint als eine günstige Vergleichsbasis, da die Expositionsfläche die Grundlage für das Herauslösen von Fluoridionen ist.

Auch *Glockmann et al. (1997)* stellten in ihren Untersuchungen diesen Bezug her.

Ziel vorliegender Arbeit war es, die Fluoridfreisetzung von Kompomeren im Vergleich zu einem konventionellen Glasionomerzement zu prüfen. Dafür wurden die nach bewährten Methoden hergestellten Prüfkörper ($h=2\text{mm}$, $d=7\text{mm}$) aus in Deutschland häufig angewandten Kompomeren sowie einem konventionellen Glasionomerzement hergestellt.

Zur Fluoridbestimmung kam die fluoridsensitive Sonde Orion 96-09 in Verbindung mit dem mikroprozessorgesteuerten Digital-pH/mV Ionometer Orion 920 A (*Orion Research, Boston*) zum Einsatz. Um zu überprüfen, inwieweit verschiedene Lagerungsmedien mit variablen pH-Werten in Kurzzeit- oder Langzeitstudien auf die Messung der freigesetzten Fluoridionen aus Kompomeren und Glasionomerzementen Einfluß haben, wurden parallel Aqua bidestillata (pH 7,0), Phosphatpuffer pH 4,0 und pH 6,8, sowie künstlicher Speichel pH 4,0 und pH 6,8 zur Aufbewahrung der Prüfkörper verwendet. Die Messungen fanden über die Dauer von 96 Wochen statt. Damit konnten die Einflüsse des Materialtyps, der Lagerungsdauer, des Oberflächenschutzes während der Abbindephase sowie des Lagerungsmilieus auf die Freisetzung von Fluorid untersucht werden. Vorrangiges Ziel der Arbeit bestand in der Beantwortung der Fragestellung, inwieweit die Weiterentwicklungen der ersten Kompomere Dyract und Compoglass, die Kompomere der sog. zweiten Generation, tatsächlich die beabsichtigte Erhöhung der Fluoridfreisetzung gewährleisten. Darüber hinaus sollte durch begleitende Bestimmung von Gewichtsveränderungen während der Untersuchungszeit eine Aussage zur Löslichkeit der Prüfkörper getroffen werden.

Die aus früheren Studien im Vergleich zu den Kompomeren und Kompositen bekannten hohen Fluoridabgaben aus konventionellen Glasionomerzementen in Aqua bidestillata und

künstlichem Speichel (*Gehroldt & Triemer, 1997; Barthel, 1999*) wurden in dieser Studie für Ketac Fil nachdrücklich bestätigt. Die absolute Fluoridemission aus dem Glasionomerzement Ketac Fil war nach 96 Wochen Lagerung in Aqua bidestillata im Vergleich zu den sonstigen verwendeten Aufbewahrungsmedien statistisch abgesichert am höchsten ($1768,09 \mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$). Einschränkend ist bei dieser Aussage zu berücksichtigen, dass infolge der Auflösung der Prüfkörper aus diesem Glasionomerzement die Messungen nach Lagerung im Phosphatpuffer pH 4,0 nur bis zur 16. (ohne Ketac glaze) bzw. 20. Woche (mit Ketac glaze) möglich waren. Verglichen mit der aus dem Kompomer Compoglass in Aqua bidestillata freigesetzten Fluoridmenge ($178,20 \mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$) war diejenige aus Ketac Fil fast 10mal höher ($p < 0,05$). Bei der Aufbewahrung der Ketac Fil-Prüfkörper im Phosphatpuffer pH 6,8 war die Gesamtfreisetzung aus diesem Material 5,5fach niedriger als bei der Wasserlagerung. *In vivo* erhöht sich der Fluoridgehalt des Speichels innerhalb von drei Wochen nach dem Legen von Glasionomerzementfüllungen von 0,04 ppm auf 0,8 ppm (*Hatibovic-Kofman & Koch, 1991*).

Die Fluoridfreisetzung von Kompomeren liegt unter der von Glasionomeren, aber deutlich über derjenigen fluoridhaltiger Komposite wie z. B. des Tetric (*Glockmann et al., 1995*). Diese Feststellung lässt sich für vier in dieser Arbeit angewandte Medien mit unterschiedlichen pH-Werten treffen. Die initiale und die kumulative Fluoridfreisetzung des konventionellen Glasionomerzementes Ketac Fil in Aqua bidestillata, künstlichem Speichel pH 4,0/6,8 sowie Phosphatpuffer pH 4,0 war bedeutend höher als diejenige der untersuchten Kompomere ($p < 0,05$). Diese Ergebnisse bestätigen die Angaben von *Glockmann et al. (1997)*, dass aus den Kompomeren Compoglass und Dyract im Verhältnis zu den konventionellen und lichterhärtenden Glasionomerzementen in Wassermilieu und in künstlichem Speichel überwiegend weniger Fluorid freigesetzt wird. Kontrovers berichtete *Attin et al. (1996)* in einer auf 28 Tage begrenzten Studie über eine höhere Fluoridfreisetzung aus den Kompomeren Compoglass und Dyract gegenüber dem konventionellen Glasionomerzement Vivaglass Base in der Phosphatpufferlösung pH 4,0. In der hier vorliegenden Studie haben sich allerdings die Proben aus dem konventionellen Glasionomerzement Ketac Fil in Phosphatpuffer pH 4,0 in der 16. bzw. 20. Woche vollständig aufgelöst, so dass entsprechende Messungen eingestellt werden mußten. Die Rate der kumulativen Freisetzung war jedoch bis zur 16. Untersuchungswoche im sauren Milieu des Phosphatpuffers pH 4,0 für den Glasionomerzement Ketac Fil deutlich höher als für die Kompomere. Auch der gesamte Wert der Fluoridmessungen nach 96 Wochen Lagerung im Phosphatpuffer pH 4,0 blieb bei den Kompomeren unter der bis zur 16. Woche freigesetzten Menge Fluorid von Ketac Fil ($p <$

0,05). Das Kompomer Dyract wies in der neutralen Pufferlösung pH 6,8 keinen signifikanten Unterschied der Fluoridemissionen gegenüber dem konventionellen Glasionomerzement Ketac Fil auf. Dieses Ergebnis stimmt mit Aussagen von *Attin et al. (1996)* bezüglich Dyract und Vivaglass Base im gleichen Medium überein. Die Kompomere Compoglass F, Compoglass und Dyract AP zeigten im Phosphatpuffer pH 6,8 sogar eine etwas höhere kumulative Fluoridabgabe als der konventionelle Glasionomerzement Ketac Fil ($p < 0,05$). Für die Untersuchung des Einflusses eines Versieglers auf die Fluoridfreisetzung des konventionellen Glasionomerzementes Ketac Fil wurde ein Teil der Prüfkörper direkt nach der primären Abbindereaktion von 5 min mit einem lichthärtenden ungefüllten Kunststoff *Ketac glaze (Espe/Seefeld)* bedeckt, der die Forderung nach einem Schutz initialer Abbindereaktionen vor einem frühen Wasserzutritt am sichersten erfüllt (*Yao et al., 1990*). Nach den vorliegenden Ergebnissen bewirkte diese Abdeckung eine deutliche Reduktion der initialen Fluoridfreisetzung von Ketac Fil in fast allen verwendeten Lagerungsmedien mit Ausnahme von Phosphatpuffer pH 4,0. Es wäre annehmbar, dass in diesem aggressiven Milieu durch die schnelle Auflösung der Prüfkörper auch die Kunststoffbeschichtung schnell verloren geht. Das Auftragen des Versieglers führte nach einer Woche der Aufbewahrung der Ketac Fil-Proben in Aqua bidestillata zu einer um etwa 41% bzw. in künstlichem Speichel pH 6,8 um etwa 20% verringerten Fluoridabgabe. In künstlichem Speichel pH 4,0 war die initiale Hemmung der Fluoridfreisetzung durch Versiegelung mit Ketac glaze (ca. 10%) gering ausgeprägt ($p > 0,05$). Dies trifft auch auf die Lagerung im Phosphatpuffer pH 6,8 (ca. 8%) zu ($p > 0,05$). Ähnliche Hemmungen der Fluoridfreisetzung im Wassermilieu durch Abdeckung der Glasionomerzement-Prüfkörper mit einem Versiegler oder Lack haben auch *Gehroldt & Triemer (1996)* beobachtet. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass der lichthärtende Kunststoff eine Deckschicht auf der Oberfläche bildet, die in der ersten Zeit (*in vitro* ca. eine Woche) die Abgabe von Fluoridionen aus dem Füllungsmaterial verringert. Das Ausmaß dieser Hemmung wird allerdings vom pH-Wert und anderen Eigenschaften des Lagerungsmilieus stark beeinflusst. Ab der zweiten Untersuchungswoche konnte keine Beeinträchtigung der nachfolgenden Freisetzungsraten durch die anfängliche Abdeckung der Oberflächen der Prüfkörper aus Ketac Fil mehr beobachtet werden. Bei der Gegenüberstellung der kumulativen Resultate der Messungen der nach 96 Wochen herausgelösten Fluoridionen aus den Proben mit und ohne Ketac glaze-Beschichtung in gleichem Milieu sind keine Differenzen mehr erkennbar (z. B. in künstlichem Speichel pH 6,8: Ketac Fil $287,83 \mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$ und Ketac Fil mit Ketac glaze $280,35 \mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$; in künstlichem Speichel pH 4,0: Ketac Fil $203,79 \mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$ und Ketac Fil mit Ketac glaze

203,27 $\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$; in Aqua bidestillata: Ketac Fil 1768,19 $\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$ und Ketac Fil mit Ketac glaze 1743,09 $\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$). Daraus ist zu schlußfolgern, dass durch die Oberflächenbehandlung der Glasionomerzement-Restaurationen mit dem lichthärtenden Kunststoff Ketac glaze sich das ungünstige Fluoridfreisetzungsmuster konventioneller Glasionomerzemente mit hoher initialer und abfallender Langzeitfluoridabgabe vorübergehend günstig modifizieren lässt. Da *in vivo* der Oberflächenschutz meist nur teilweise verloren geht, könnte er zur längeren Erhaltung des Fluoridreservoirs und somit zu einer kontinuierlicheren Abgabe von Fluoridionen beitragen. Beim Vergleich dieser Ergebnisse mit den Angaben zur Gewichtsveränderung der Ketac Fil-Prüfkörper während der ersten zwei Tage der Aufbewahrung in variablen Medien fällt eine verminderte initiale Löslichkeit der mit Ketac glaze behandelten Prüfkörper im Gegensatz zu den Proben ohne Beschichtung auf.

Im Mittelpunkt des Interesses dieser Arbeit stand die Beantwortung der Frage, inwieweit die Veränderungen der Zusammensetzung der bekannten Kompomere *Compoglass* (*Vivadent/Ellwangen*) und *Dyract* (*De Trey/Konstanz*) zu einer Erhöhung der Fluoridabgabe führen. Es ist anzunehmen, dass jedes Material ein gewisses Potential zur Fluoridfreisetzung in sich birgt (*Stassinakis et al., 1996*). Das Strontium-Aluminium-Fluoro-Silikatglas, aus dem Dyract zu 72 Gew.% besteht, bildet somit ein beträchtliches Fluoridreservoir (*Grützner, 1994*). Der Glasgehalt des Nachfolgeproduktes Dyract AP liegt bei 73 Gew.%. Die Höhe der Fluoridfreisetzung hängt unter anderem von der Partikelgröße des reaktiven Glases ab. Eine Reduzierung der durchschnittlichen Partikelgröße des Strontium-Aluminium-Fluoro-Silikatglases im Dyract AP auf bis zu 0,8 Mikrometer führte zu einer Erhöhung der Fluoridabgabe und zur verbesserten Polierbarkeit (*Schneider, 1998*). Die Oberflächenrauigkeit von Dyractfüllungen liegt deutlich unter derjenigen des Glasionomerzementes Ketac Fil, aber über der eines Feinpartikelhybridkomposits (*Jung, 1995*). Die Fluoridabgabe von Dyract AP konnte also durch Modifikationen des Glaspulvers gegenüber Dyract erhöht werden. Diese Aussage lässt sich für alle an den Messungen beteiligten Lagerungsmedien treffen (jeweils $p < 0,05$). Die kumulative Freisetzung von Fluorid aus Dyract AP war bis zu 35 % (bei der Aufbewahrung in künstlichem Speichel pH 6,8) größer als die aus Dyract. Ähnliche Beobachtungen wurden auch in anderen Tests gemacht (*Grützner & Pflug, 1997; Schneider, 1998*). Dazu trägt auch der Gehalt an Strontiumfluorid im Dyract AP, das als zusätzliche Fluoridquelle eine höhere initiale Fluoridfreisetzung erzielen soll, bei (*Pflug & Grützner, 1998*). Dieses Kompomer wies eine von Beginn an höhere Fluoridemission gegenüber Dyract auf. Nach 24h Aufbewahrungszeit

in künstlichem Speichel pH 6,8 wurden für Dyract AP $2,57 \mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$, für Dyract $1,44 \mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$ gemessen ($p < 0,05$). Auch in den anderen Medien setzte Dyract AP verglichen mit Dyract, außer in Phosphatpuffer pH 6,8, die größeren initialen Mengen an Fluorid frei ($p < 0,05$). Daraus läßt sich schlußfolgern, dass die Veränderungen an der Zusammensetzung des Materials Dyract AP im Verhältnis zu seinem Vorgänger Dyract das angestrebte Ziel einer höheren Fluoridfreisetzung über den gesamten Untersuchungszeitraum bewirkten.

Die Ytterbiumtrifluorid enthaltenden Kompomere weisen noch höhere Fluoridanteile auf. So enthält Compoglass (*Vivadent/Ellwangen*) bis zu 63,3 Gew.% Barium-Aluminium-Fluorosilikatglas mit Partikelgrößen zwischen 0,2 und 1,6 Mikrometer und als zusätzliche Fluoridkomponente 9,8 Gew.% Ytterbiumtrifluorid. Der Gesamtgehalt an anorganischem fluoridhaltigem Gläsern wird mit 79 Gew.% angegeben (*Vivadent/Ellwangen, 1997*).

Das Nachfolgeprodukt Compoglass F (*Vivadent/Ellwangen*) besteht zu 59,6 Gew.% aus dem Barium-Aluminium-Fluorosilikatglas und zusätzlich 11,5 Gew.% Ytterbiumtrifluorid, was insgesamt 77 Gew.% an fluoridhaltigem Füller ergibt. Eine Verringerung der Korngröße des Ba-Al-Fluorosilikatglases im Compoglass F trug offenbar zu einer grösseren

Fluoridfreisetzung und zur Verbesserung der Polierbarkeit gegenüber Compoglass bei. Die Erhöhung des Anteils an dem schwer löslichen Ytterbiumtrifluorid im Compoglass F sollte eine langfristige Fluoridfreisetzung bewirken (*Vivadent/Ellwangen, 1997*). Es lässt sich die Aussage treffen, dass eine signifikant höhere Langzeitabgabe der Fluoridionen vom

Compoglass F gegenüber seinem Vorgänger Compoglass in allen angewandten Lagerungsmedien, abgesehen von künstlichem Speichel pH 6,8, festgestellt werden konnte. Nach Abschluß der Messungen über 96 Wochen zeigte Compoglass F größere Werte der Freisetzung in variablen Medien gegenüber Compoglass (z. B. in Aqua bidestillata:

Compoglass F $202,52 \mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$; Compoglass $178,20 \mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$).

Für Compoglass F ließ sich, abgesehen von beiden Phosphatpuffern, in den sonstigen Lagerungsmedien eine signifikant geringere initiale Fluoridabgabe als für Compoglass feststellen. Nach 24 Stunden Aufbewahrungszeit in Aqua bidestillata wurden für Compoglass $18,12 \mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$, für Compoglass F jedoch $14,57 \mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$ gemessen. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt wäre eine Verringerung des Anteils des Barium-Aluminium-Fluorosilikatglases mit gleichzeitiger Ergänzung durch das schwer lösliche YtF_3 im Compoglass F. Die anfänglich niedrigere Fluoridabgabe von Compoglass F, das 11,5 Gew.% YtF_3 enthält, im Vergleich zum Compoglass (9,8 Gew.% YtF_3), könnte durch die sehr geringe Löslichkeit dieser chemischen Verbindung begründet sein (*Forsten, 1990*). Daraus ist zu schlußfolgern, dass ein höherer YtF_3 -Anteil im Compoglass F den Prozess der

Fluoridfreisetzung günstiger beeinflusst, indem über einen längeren Zeitraum konstant eine höhere Fluoridmenge abgegeben wird.

Bei der Gegenüberstellung der Messwerte deutet sich an, dass die modifizierten Kompomere der zweiten Generation, Compoglass F und Dyract AP, eine signifikant höhere kumulative Fluoridabgabe als Compoglass (außer in künstlichem Speichel pH 6,8) bzw. Dyract aufweisen.

Von allen geprüften Kompomeren wurden über den gesamten Untersuchungsraum von 96 Wochen in allen verwendeten Lagerungsmedien messbare Mengen an Fluorid abgegeben. Die Fluoridfreisetzung der Kompomere lässt somit eine präventive Potenz erwarten, da auf Grund der Haftung an den Zahnhartsubstanzen, der hohen Oberflächenqualität dieser Materialien und der Möglichkeit der langfristigen Abgabe von Fluoridionen die Demineralisation im Füllungsrandbereich vermindert werden kann.

Bei der Untersuchung des Einflusses des pH-Werts des Umgebungsmilieus auf die Höhe der Fluoridfreisetzung aus Füllungswerkstoffen ist deutlich eine Tendenz zu erkennen, dass mit abnehmendem pH-Wert die Fluoridemission ansteigt. Diese Erkenntnis bestätigt auch die Angaben von *Forsten (1995)* und *Attin et al. (1996)*. *Attin et al. (1996)* beobachteten eine verstärkte Fluoridfreisetzung aus den Kompomeren Compoglass und Dyract im sauren Milieu (Phosphatpuffer pH 4,0) im Vergleich zur neutralen Umgebung (Phosphatpuffer pH 6,8). Auch die initiale Freisetzung aus Kompomeren war in der sauren Pufferlösung größer als im neutralen Medium. Der Versuch o. g. Autoren dauerte jedoch im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit nur 28 Tage.

Eine ähnliche Abhängigkeit der Höhe der Fluoridemission vom pH-Wert des Umgebungsmilieus konnte in dieser Studie für alle untersuchten Kompomere nachgewiesen werden. Die kumulative Fluoridfreisetzung aus den Kompomeren Compoglass und Compoglass F nach 96 Wochen Aufbewahrung im Phosphatpuffer pH 4,0 war um ca. 40% höher als im Phosphatpuffer pH 6,8. Noch größer waren die Differenzen zu den Messergebnissen in Aqua bidestillata. Die absolute Fluoridmenge in der sauren Phosphatpufferlösung pH 4,0 war etwa 3mal so hoch wie im neutralen Wassermilieu. Identische Aussagen lassen sich für die Lagerung der Kompomer-Proben in künstlichem Speichel mit variablen pH-Wert treffen. Der kumulative Wert der Fluoridfreisetzung aus Compoglass bzw. Compoglass F in künstlichem Speichel mit niedrigem pH-Wert 4,0 war ca. 43% größer als im neutralen künstlichen Speichel pH 6,8. Bei der Aufbewahrung der Kompomere Dyract und Dyract AP in der Phosphat-Pufferlösung konnte eine ähnliche Abhängigkeit von dem pH-Wert festgestellt werden. In der sauren Pufferlösung wurde über

die 96 Wochen ca. 20% mehr Fluorid registriert als im neutralen Phosphatpuffer pH 6,8. Verglichen mit der Gesamtfluoridfreisetzung aus Dyract und Dyract AP in Aqua bidestillata war der Messwert in der sauren Pufferlösung doppelt so hoch. Zwischen den Ergebnissen der absoluten Fluoridabgabe im künstlichen Speichel mit variablen pH-Wert konnten ebenfalls große Unterschiede festgestellt werden. Die mobilisierte Fluoridmenge von Dyract im künstlichen Speichel pH 4,0 war ca. 43% höher als im künstlichen Speichel pH 6,8. Für Dyract AP betrug die Differenz etwa 30%.

Beim Messen der initialen Fluoridfreisetzung aus den untersuchten Materialien wurde ebenfalls eine Abhängigkeit von dem pH-Wert des Umgebungsmilieus beobachtet. Bei allen geprüften Kompomeren wurde nach dem ersten Lagerungstag im sauren Medium eine mehrfach größere Menge von Fluoridionen registriert als in neutraler Umgebung.

Da es *in vivo* bei einem kariogenen Angriff zu einer pH-Wert-Reduktion in der Umgebung der Zahnoberfläche durch eine stoffwechselaktive Plaque kommt, wäre eine erhöhte Fluoridfreisetzung aus Kompomerfüllungen aus kariesprophylaktischer Sicht wünschenswert (*Attin et al. 1996*). Bemerkenswert ist jedoch, dass die große Differenz der Freisetzung in Medien mit unterschiedlichem pH-Wert, die während der ersten Wochen festzustellen war, mit Dauer der Untersuchung deutlich geringer wurde. Während der ersten

Untersuchungswoche zeigte Dyract AP in Phosphatpuffer pH 4,0 eine 4-fach höhere Freisetzung ($115,56 \mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$) als in neutralem Phosphatpuffer ($27,47 \mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$). Nach Abschluss der Messungen in der 96. Woche war der Unterschied zwischen den beiden Gesamtwerten nicht mehr so groß, er betrug nur noch 20%. Die anfängliche Fluoridemission aus Hytac, die nach einer Woche Aufbewahrung in Phosphatpuffer pH 4,0 etwa 3mal höher war ($33,53 \mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$) als in neutralem Phosphatpuffer pH 6,8 ($11,50 \mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$), glich sich in der 72. Woche an ($100,00 \mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$ bzw. $107,16 \mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$). Demzufolge wäre eine

Verwendung des Phosphatpuffers pH 4,0 als Lagerungsflüssigkeit für die

Kurzzeituntersuchungen zu empfehlen, da dieser eine schnelle Differenzierung der Messergebnisse erlauben würde. Für die Langzeitstudien sollten dagegen besser Aqua bidestillata und künstlicher Speichel als Aufbewahrungsmedien für die Prüfkörper dienen.

Die Reduzierung des pH-Wertes des künstlichen Speichels hatte ausnahmsweise keinen entscheidenden Einfluß auf die Höhe der initialen und der kumulativen Fluoridabgabe aus dem Glasionomierzement Ketac Fil. Eine Gegenüberstellung der Resultate der Messungen der Fluoridfreisetzung in künstlichem Speichel pH 4,0 bzw. 6,8 sowie in Phosphatpuffer pH 6,8 zeigte kaum Differenzen. Über ähnliche Ergebnisse berichten auch *Attin et al. (1996)* und *Barthel (1999)*. Jedoch wurden bei der Aufbewahrung der Ketac Fil Proben im

Phosphatpuffer mit niedrigem pH-Wert von 4,0 bis zu ihrem Zerfall deutlich mehr freigesetzte Fluoridionen registriert ($845,31 \mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$) als in der neutralen Phosphatpufferlösung pH 6,8 ($283,38 \mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$), was sich mit der extrem hohen Löslichkeit des Materials in saurem Medium erklären lässt. Daraus lässt sich schlußfolgern, dass die Rolle des pH-Wertes der Lagerungsmedien bei der Fluoridemission sehr stark von deren Zusammensetzung beeinflusst wird. Die Wahl des Aufbewahrungsmediums hat jedoch nicht nur Einfluß auf die absolute Höhe der Fluoridabgabe. Auch die Freisetzungsmuster desselben Materials in der Umgebung mit variablen pH-Wert unterscheiden sich. In den ersten 24h der Exposition in Phosphatpuffer pH 6,8 wurde ein geringerer prozentueller Anteil an der Gesamtabgabe von Fluorid (Compoglass: 4%, Compoglass F: 3%) gegenüber der in Phosphatpuffer pH 4,0 registriert (Compoglass: 10%, Compoglass F: 7%).

Die Freisetzung von Fluoridionen aus Restaurationsmaterialien erfolgt, wie bekannt, in zwei Phasen, einer initialen kurzzeitigen Abgabe größerer Fluoridmengen von der Oberfläche des Materials und einer Langzeitfreisetzung, die auf Diffusionsprozessen beruht (*Takahashi et al., 1993; Verbeeck et al., 1993*). Abgesehen von Ketac Fil mit der Ketac glaze Abdeckung in Aqua bidestillata, erreichte die Fluoridemission in Flüssigkeiten nach 24h ihr Maximum und ging danach auf einen geringeren Level der Messwerte zurück. Diesen Effekt beschrieben *Cooley et al. (1991)* nach Untersuchung eines kunststoffmodifizierten Glasionomierzements als „burst effect“. Zudem lässt sich die Aussage treffen, dass im sauren Milieu der sog. „burst effect“ stärker ausgeprägt ist als im neutralen Medium. Alle geprüften Kompomere zeigten am ersten Lagerungstag in Phosphatpuffer pH 4,0 eine 3 bis 4-fach höhere Fluoridfreisetzung gegenüber derjenigen in Phosphatpuffer pH 6,8. In künstlichem Speichel pH 4,0 war die in den ersten 24h von den Kompomeren abgegebene Fluoridmenge ca. 2 bis 3mal größer als in künstlichem Speichel pH 6,8. Eine Erklärung für das o. g. davon abweichende Verhalten des Glasionomierzementes Ketac Fil könnte eine erhöhte initiale Löslichkeit der Kompomere im sauren Milieu sein. Es ist denkbar, dass es bei den Kompomeren durch das saure Milieu zu einer chemischen Degradation der Resinmatrix mit Herauslösen der Fluoridionen und gleichzeitigen Auflösungserscheinungen an der Oberfläche kommt. Darüberhinaus könnten die Silanverbindungen zwischen den Glaspartikeln des Füllers und den Resinanteilen im Kompomer zerstört werden, was als Folge eine vermehrte Fluoridabgabe aus den Glaspartikeln hätte (*Attin et al., 1996*). Die Gewichtsmessungen von Kompomer-Proben bestätigen diese Aussage. Während in Aqua bidestillata oder Phosphatpuffer pH 6,8 die Kompomer-Prüfkörper in den ersten Wochen an Gewicht zunahmen, war ab dem ersten Tag der Lagerung von Proben in Phosphatpuffer pH 4,0 ein kontinuierlicher Gewichtsverlust zu

beobachten. Nach 96 Wochen Aufbewahrung in der sauren Phosphatpufferlösung haben die Kompomer-Prüfkörper ca. 1/5 ihrer Ausgangsmasse verloren. Ähnliche Gewichtsveränderungen der Kompomer-Proben im Umgebungsmilieu mit niedrigen pH-Wert beobachteten *Lavis et al.*, (1995). Auch sie stellten in ihren Untersuchungen an Dyract fest, dass die Löslichkeit des Materials in Abhängigkeit vom pH-Wert des Lösungsmediums steht. In destilliertem Wasser wie auch in leicht saurem Medium (pH 5,0) nahmen die Dyract-Proben während der ersten fünf Wochen an Gewicht zu, zeigten aber im stärker sauren Milieu (pH 3,0) schon in den ersten beiden Wochen einen deutlicheren Gewichtsverlust und Oberflächendesintegrationen im SEM mit gleichzeitiger massiver Fluoridfreisetzung. Die ausschlaggebende Rolle des pH-Wertes des Lagerungsmediums bei der Degradation der Kompomeroberfläche beobachteten auch *Watts et al.*, (1995). In deren *in vitro* Untersuchung blieb die Oberflächenintegrität von Dyract unter neutralen Konditionen exzellent. Nach 3 Monaten Exposition im sauren Milieu war die Oberfläche jedoch sichtbar erweicht bei gleichzeitigem Verlust struktureller Ionen, u. a. auch Fluoridionen aus der Glasphase. Nach den vorliegenden Ergebnissen hält die Langzeitfreisetzung von Fluoridionen aus Kompomeren bis zu zwei Jahre an. Da die Kompomer-Materialien primär wasserfrei sind, muss das Wasser, das die Fluoridabgabe ermöglicht, erst vom Kompomer-Füllkörper aufgenommen werden. Die glasionomerähnliche Säure-Basen Abbindereaktion bei den Kompomeren findet erst nach der Wasseraufnahme, die über Wochen andauert, statt. Der Einfluß dieser Reaktion auf die Materialhärte ist gering, wichtig ist jedoch, dass sie zur gewünschten langfristigen Fluoridfreisetzung führt (*Grützner, 1994*). In der vorliegenden Studie war eine leichte Gewichtszunahme der Kompomer-Proben während der ersten 8 bis 12 Wochen in Aqua bidestillata oder Medien mit einem pH 6,8 festgestellt worden. Unter allen Materialien zeigte Dyract die minimalsten gravimetrischen Veränderungen. Das stimmt mit Angaben zur Wasserabsorption kunststoffmodifizierter Glasionomerzementen und Kompomere von *Davies et al.* (1995) überein. Im feuchten Milieu der Mundhöhle kann die Wasseraufnahme von Kompomerfüllungen mehrere Monate dauern. Auffällig ist die hohe Löslichkeit der Ketac Fil-Prüfkörper in allen Aufbewahrungsmedien während des ersten Lagerungstages. Ab dem zweiten Untersuchungstag hat sich der initiale Gewichtsverlust wieder stabilisiert. Die besonders hohe Löslichkeit des Glasionomerzementes im Gegenteil zu den Kompomeren unmittelbar nach der Exposition im feuchtem Milieu könnte eine initial bedeutende Fluoridfreisetzung hervorrufen. In der Übereinstimmung mit früheren Studien (*Gehroldt & Triemer, 1997*) ist der sog „burst effect“ bei den Kompomeren weniger ausgeprägt als bei dem Glasionomerzement Ketac Fil. Besonders große Differenzen

zeigten sich in Aqua bidestillata und in künstlichem Speichel pH 6,8. Beim Compoglass wurde am ersten Tag der Untersuchung in künstlichem Speichel pH 6,8 eine 6fach verringerte Fluoridemission im Vergleich zu Ketac Fil registriert. Eine mögliche Erklärung dafür wäre eine verminderte initiale Löslichkeit der Kompomere gegenüber den konventionellen Glasionomerzementen.

Unter den Kompomeren hatte Compoglass in allen Medien einen bedeutend stärker ausgeprägten „burst effect“, gefolgt vom Compoglass F. Dies würde sich daraus erklären, dass die beiden Kompomere einen sehr hohen Anteil an Fluoride enthaltenden Gläsern besitzen. Die signifikant niedrigste Fluoridabgabe zeigte in allen Medien das Kompomer Hytac. Verglichen mit dem Compoglass F betrug sein kumulativer Wert an freigesetztem Fluorid etwa ein Drittel, im Phosphatpuffer pH 4,0 etwa ein Fünftel. Ebenso hatte Hytac den am geringsten ausgeprägten „burst effect“. Hytac besteht zu 66 Gew.% aus Kalzium-Aluminium-Zink-Fluorosilikatglas. Ein weiterer Füller in der Harzmatrix, der Fluoridionen freisetzt, ist Yttriumfluorid. Die auffallend niedrige Fluoridemission von Hytac könnte sich durch den niedrigeren Anteil an fluoridhaltigen Glas im Verhältnis zu den anderen untersuchten Kompomeren begründen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Muster der Fluoridfreisetzung der Kompomere mit einem verminderten „burst effect“ und einer relativ hohen Langzeitabgabe des Fluorids als günstig erscheint. Weiterhin sind nach Angaben von *Triemer & Gehroldt (1997)* die Kompomere wie die Glasionomerzemente in der Lage, Fluoridionen aus Fluoridgelees, wie den *Elmex gelee*, aufzunehmen und über einen Zeitraum von 2-3 Wochen wieder abzugeben. Dieser „Batterieeffekt“ könnte klinisch zusätzlich zur Vorbeugung einer Sekundärkaries durch Kompomere beitragen.

Eine *in vitro* nachgewiesene Hemmung der Demineralisation (*Dionysopoulos et al., 1996; Mayer et al., 1996; Kraft et al., 2001*) durch Fluoridanreicherung in dem an die Füllung angrenzenden Schmelz, eine geringere Plaqueakkumulation an den Kompomermaterialien sowie ihre Adhäsion an den Zahnhartgeweben (*Haller & Günther, 1998; Attin & Buchalla, 1998*) schaffen Voraussetzungen für eine langfristige Kariesprävention. Die neueren Kompomere Dyract AP und Compoglass F mit variierten Gläsern bieten innerhalb dieser Materialgruppe infolge ihrer erhöhten Fluoridabgabe dafür eine bessere Basis als ihre Vorgänger Dyract und Compoglass. Inwieweit diese *in vitro* Ergebnisse klinische Relevanz erreichen können, bleibt weiterführenden Studien vorbehalten.

7 Zusammenfassung

Das Anliegen dieser Arbeit bestand darin, in einer Langzeitstudie die Fluoridemission aus verschiedenen Kompomeren bei Lagerung in variablen Medien mit unterschiedlichem pH-Wert zu vergleichen. In die Untersuchung wurden fünf Kompomere (Compoglass und Compoglass F, *Vivadent/Ellwangen*; Dyract und Dyract AP, *De Trey Dentsply/Konstanz*; Hytac, *ESPE/Seefeld*) und ein konventioneller Glasionomerzement (Ketac Fil Aplicap, *ESPE/Seefeld*) als Vergleichswerkstoff einbezogen.

Von besonderem Interesse waren der Einfluß des pH-Wertes des Umgebungsmilieus auf die Fluoridfreisetzung aus den Füllungsmaterialien und Beantwortung die Fragestellung, ob die Kompomere der zweiten Generation Dyract AP und Compoglass F höhere Freisetzungsraten als ihre Vorgänger aufweisen.

Für die Versuchsreihen wurden für jedes Aufbewahrungsmedium je zehn zylindrische Prüfkörper ($h=2\text{mm}$, $d=7\text{mm}$) von den zu untersuchenden Füllungswerkstoffen hergestellt. Die Lagerung erfolgte in jeweils 2 ml Aqua bidestillata, Phosphatpuffer (pH 4,0/6,8) und künstlichem Speichel (pH 4,0/6,8) bei $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$ im Wärmeschrank. Der Austausch der Lagerungsflüssigkeit und die Bestimmung der Fluoridkonzentration in den Aufbewahrungsmedien erfolgte bis zum 7. Tag täglich, bis zur 8. Woche wöchentlich, danach bis zur 24. Woche in Abständen von 4 Wochen. Anschließend fanden bis zur 96. Woche wegen der nur noch geringen Fluoridabgabe jede 24. Woche weitere Messungen statt.

Für die Untersuchung des Einflusses eines Versieglers auf die Fluoridfreisetzung aus dem Glasionomerzement Ketac Fil wurde ein Teil der Prüfkörper mit dem lichthärtenden Versiegler Ketac glaze (*ESPE/Seefeld*) beschichtet und nach dem obigen Modus behandelt. Zur Fluoridbestimmung kam die fluoridsensitive Sonde 96-09 in Verbindung mit dem Digital-pH/mV Ionometer Orion 920 A (*Orion Research Co., Boston*) zum Einsatz.

Alle geprüften Werkstoffe gaben über den gesamten Testzeitraum messbare Mengen an Fluoridionen ab. Die Fluoridemission war überwiegend am ersten Lagerungstag am höchsten. Die Fluoridabgabe der Kompomere war, abgesehen vom Phosphatpuffer pH 6,8, in den sonstigen Lagerungsmedien verglichen mit dem konventionellen Glasionomerzement geringer.

Bei der Aufbewahrung im Phosphatpuffer mit dem niedrigen pH-Wert von 4,0 wurden nach 24 Stunden die jeweils höchsten Einzelwerte der Fluoridabgabe gemessen.

Die Ketac Fil-Prüfkörper waren im Phosphatpuffer pH 4,0 in der 16. (ohne Ketac glaze) bzw. 20. Untersuchungswoche (mit Ketac glaze) vollständig aufgelöst, so dass die Bestimmung der Fluoridfreisetzung nicht über den gesamten Versuchszeitraum durchgeführt werden konnte. Die Kompomer-Probekörper zeigten nur im Phosphatpuffer pH 4,0 eine geringe Löslichkeit. Während der ersten Aufbewahrungswochen in den sonstigen Lagerungsmedien erfolgte eine leichte Gewichtszunahme.

Die Ergebnisse zeigen, dass der pH-Wert des Lagerungsmediums einen Einfluß auf die Fluoridemission aus den Kompomermaterialien hat. So konnte ein bedeutender Unterschied der initialen und kumulativen Fluoridabgabe in den Phosphatpuffern pH 4,0 und 6,8 festgestellt werden. Eine ähnliche Aussage lässt sich auch für den künstlichen Speichel mit variablen pH-Werten in abgeschwächter Form treffen.

Abweichend davon hatte die Reduzierung des pH-Wertes des künstlichen Speichels keinen Einfluß auf die initiale und kumulative Fluoridemission aus den Glasionomerzement-Prüfkörpern.

Nach Beschichtung der Glasionomerzement-Prüfkörper mit einem Versiegler (Ketac glaze) kam es zu einer signifikanten Reduktion der initialen Fluoridabgabe in Aqua bidestillata und Phosphatpuffer pH 4,0.

Alle verwendeten Aufbewahrungsmedien zeigten sich für die Untersuchung der Fluoridfreisetzung aus Füllungswerkstoffen geeignet. Dabei eignen sich die Lösungen Aqua bidestillata und künstlicher Speichel als Lagerungsflüssigkeit sowohl für Kurzzeit- als auch für Langzeitstudien. Der Phosphatpuffer pH 4,0 sollte bei Kurzzeittests Anwendung finden, da er eine schnellere Differenzierung der Ergebnisse erlaubt.

Kompomere setzten *in vitro* über einen Zeitraum von zwei Jahren Fluoridionen frei.

Die modifizierten Kompomere der zweiten Generation Compoglass F und Dyract AP zeigten eine höhere Langzeitfluoridfreisetzung als ihre Vorgänger.

Ob die beobachtete Fluoridfreisetzung der Kompomere das Auftreten von Sekundärkaries effektiv reduzieren könnte, bleibt weiteren *in vitro* und *in vivo* Studien vorbehalten.

8 Literatur

1. Abdalla, A.I.; Alhadainy, H.A.; Garcia-Godoy, F.: Clinical evaluation of glass ionomers and compomers in Class V carious lesions. *Am J Dent* 10: 18-20 (1997).
2. Aboush, Y.E.Y.; Torabzadeh, H.; Lee, A.R.: One-year fluoride release from fluoride-containing restorative materials. *J Dent Res* 74 (Spec Iss): 881 (1995).
3. Anderson, M.H.; Bratthall, D.; Einwag, J.; Elderton, R.J.; Ernst, C.-P.; Levin, R.P.; Tynelius-Bratthall, G.; Willershausen-Zönchen, B.: Professionelle Prävention in der Zahnarztpraxis. Urban & Schwarzenberg Verlag, München (1994).
4. Arends, J.; Christoffersen, J.: Nature und role of loosely bound fluoride in dental caries. *J Dent Res* 69: 601 (1990).
5. Arends, J.; Ruben, J.: Fluoride release from a composite resin. *Quintess Int* 19: 513-514 (1988).
6. Arends, J.; Ruben, J.; Dijkmann, A.G.: The effect of fluoride release from a fluoride-containing composite resin on secondary caries: an in vitro study. *Quintess Int* 21: 671-674 (1990).
7. Arends, J.; van der Zee, Y.: Fluoride uptake in bovine enamel and dentin from a fluoride releasing composite resin. *Quintess Int* 21: 541-544 (1990).
8. Attin, T.; Buchalla, W.: Werkstoffkundliche und klinische Bewertung von Kompomeren. *Dtsch Zahnärztl Z* 53: 766-773 (1998).
9. Attin, T.; Hilgers, R.-D.; Hellwig, E.: Einfluss von Muzin im Speichel auf die Entstehung von Schmelzerosionen. *Dtsch Zahnärztl Z* 51: 506-509 (1996).
10. Attin, T.; Kielbassa, A.M.; Plogmann, S.; Hellwig, E.: Fluoridfreisetzung aus Kompomeren im sauren und neutralen Milieu. *Dtsch Zahnärztl Z* 51: 675-678 (1996).

11. Attin, T.; Vataschki, M.; Buchalla, W.; Kielbassa, A.M.; Prinz, H.; Hellwig, E.:
Randqualität von „lichthärtenden“ Glasionomerzementen und Dyract in keilförmigen
Defekten, Klasse I- und Klasse V-Kavitäten. Dtsch Zahnärztl Z 51: 17-22 (1996).
12. el-Badrawy, W.A.G.; McComb, D.; Wood, R.E.: Effect of home-use fluoride gels on glass
ionomer and composite restorations. Dent Mater 9: 63-67 (1993).
13. Barbakow, F.; Cornex, S.; Rosenzweig, D.; Vadot, J.: Enamel fluoride content after using
aminfluoride or monofluorophosphate-sodium fluoride-dentifrices. J Dent Child 50: 186-
189 (1983).
14. Barthel, T.: Untersuchungen zur Freisetzung von Fluorid in vitro aus zahnfarbenen primär
plastischen Füllungswerkstoffen in Abhängigkeit vom Lagerungsmedium. Zahnmed Diss,
Jena (2000).
15. Bates, R.: Determination of pH: Theory and Practice. John Wiley and Sons, New York
(1973).
16. Benelli, E.M.; Serra, M.C.; Rodrigues, A.L. Jr.; Cury, J.A.: In situ anticariogenic potential
of glass ionomer cement. Caries Res 27: 280-284 (1993).
17. Berger, U.: Die Hemmung der Sekundärkaries im Füllungsrandbereich – Untersuchung
zur Fluoridfreisetzung aus Glasionomerzement. Zahnmed Diss, Jena/Erfurt (1995).
18. Blunk, U.: Dentinhaftmittel und Kompomere. Quintess 47: 19-35 (1996).
19. Bogert, T.R.; Garcia-Godoy, F.: Effect of prophylaxis agents on the shear bond strength
of a fissure sealant. Pediatr Dent 14: 50 (1992).
20. Bößmann, K.: Entwicklung und Anwendung einer Methode zur experimentellen
Karieserzeugung in vitro. Habil Schr, Kiel (1973).
21. Bößmann, K.; Hoppe, W.F.: Standardmethode zur Karieserzeugung in vitro. Dtsch
Zahnärztl Z 24: 193-195 (1969).

22. Brandl, B.: Untersuchungen zur in vitro-adhärenz von *Streptococcus mutans* an verschiedenen Füllungswerkstoffen. Zahnmed Diss, Jena (2001).
23. Buonocore, M.G.: A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. J Dent Res 34: 849-853 (1955).
24. ten Cate, J.M.; Exterkate, R.A.M.; Rempt, H.E.: Intraoral retention of fluoride by bovine enamel from amine fluoride toothpaste and 0,4% amine fluoride liquid application. J Dent Res 67: 491-495 (1998).
25. ten Cate, J.M.: In vitro studies on the effects on fluoride on de- and remineralisation. J Dent Res 69(special issue): 614-619 (1990).
26. ten Cate, J.M.; Jongbloed, W.L.; Arends, J.: Remineralisation of artificial enamel lesions in vitro. Caries Res 15: 60-64 (1981).
27. Cooley, R. L.; McCourt, J. W.: Fluoride-releasing removable appliances. Quintess Int 22: 299-302 (1991).
28. Creanor, S.L.; Carruthers, L.M.C.; Saunders, W.P.; Strang, R.; Foye, R.H.: Fluoride uptake and release characteristics of glass ionomer cements. Caries Res 28: 322-328 (1994).
29. Creanor, S.L.; Saunders, W.P.; Carruthers, L.M.C.; Strang, R.; Foye, R.H.: Effect of extrinsic fluoride concentration on the uptake and release of fluoride from two glass ionomer cements. Caries Res 29: 424-426 (1995).
30. Crisp, S.; Lewis, B.G.; Wilson, A.D.: Characterisation of glass ionomer cement. 6. A study of erosion and water absorption in both neutral and acidic media. J Dent 8: 68-74 (1980).
31. Crisp, S.; Lewis, B.G.; Wilson, A.D.: Glass ionomer cements: chemistry of erosion. J Dent Res 55: 1032-1041 (1976).

32. Davies, E.H.; Pearson, G.J.; Anstice, H.M.; Moronfolu, C.: Studies on release/absorbtion from resin-modified glass-ionomers and related materials. *J Dent Res* 74: 833 (1995).
33. Dean, H.T.: Endemic fluorosis and ist relation to dental caries. *Public Health Rep* 53: 1443 (1938).
34. Dehmel, G.; Bößmann, K.: Mikroradiographische Untersuchungen über in vivo und in vitro entstandene Sekundärkaries an Füllungsändern menschlicher Zähne. *Dtsch Zahnärztl Z* 33: 225-230 (1978).
35. DeSchepper, E.J.; White, R.R.; von der Lehr W.: Antibacterial effects of glass ionomers. *Am J Dent* 2: 51-56 (1989).
36. Diaz-Arnold, A.M.; Holmes, D.C.; Wistrom, D.W.; Swift, Jr.E.J.: Short-term fluoride release/uptake of glass ionomer restoratives. *Dent Mater* 11: 96-101 (1995).
37. van Dijken, J.W.V.: 3-year clinical evaluation of a compomer, a resin-modified glass ionomer and a resin composite in Class III restorations. *Am J Dent* 9: 195-198 (1996).
38. van Dijken, J.W.V.; Persson, S.; Sjöström, S.: Presence of *Streptococcus mutans* and lactobacilli in saliva and on enamel, glass ionomer cement, and composite resin surfaces. *Scand J Dent Res* 99: 13-19 (1991).
39. Dionysopoulos, P.; Kotsanos, N.; Papadoyiannis, I.; Konstantinidis, A.: Artificial secondary caries around some new F-containing restoratives. *Oper Dent* 23: 81 (1998).
40. Eberhard, H.; Hirschfelder, U.; Sindel, J.: Kompomere – eine neue Bracketklebergeneration in der Kieferorthopädie? *J Orofac Orthop* 58: 62-69 (1997).
41. Einwag, J.; Hellwig, E.; Hotz P.; Städtler, P.; Bößmann, K.: Die relative karieshemmende Wirksamkeit von Aminfluorid und Natriumfluorid in kompatiblen Zahnpasten – Ergebnisse einer Konsensus-Konferenz. *Quintess* 44: 19-67 (1993).

42. Einwag, J.; Trautner, K.: Resorption von Fluorid nach Lokalapplikation fluoridhaltiger Präparate bei Jugendlichen. *Oralprophylaxe* 9: 171-175 (1987).
43. Ekstrand, J.; Fejerskov, O.; Silverstone, L.M.: *Fluoride in dentistry*. Munksgaard Verlag, Copenhagen (1988).
44. Elmadfa, I.; Aign, W.; Muskat, E.; Fritzsche, D.; Cremer, H.-D.: *Die große GU Nährwert-Tabelle*. Gräfe & Unzer Verlag, München (1991).
45. Fazzi, R.; Vieira, D.F.; Zucas, S.M.: Fluoride release and physical properties of a fluoride-containing amalgam. *J Prosthet Dent* 38: 526-531 (1977).
46. Flores-de-Jacoby, L.: *Möglichkeiten der Plaque und Gingivitisprävention. Neue Erkenntnisse zum Wirkstoffsystem Aminfluorid/Zinnfluorid*. Quintess, Berlin (1991).
47. Forss, H.: Release of fluoride and other elements from light-cured glass ionomers in neutral and acidic conditions. *J Dent Res* 72: 1257-1262 (1993).
48. Forss, H.; Jokinen, J.; Spets-Happonen, S.; Seppä, L.; Luoma, H.: Fluoride and mutans streptococci in plaque grown on glass ionomer and composite. *Caries Res* 25: 454-458 (1991).
49. Forss, H.; Näse, L.; Seppä, L.: Fluoride Concentration, Mutans Streptococci and Lactobacilli in Plaque from Old Glass Ionomer Fillings. *Caries Res* 29: 50-53 (1995).
50. Forss, H.; Seppä, L.; Alakuijala, P.: Plaque accumulation on glass ionomer filling materials. *Proc Finn Dent Soc* 87: 343-350 (1991).
51. Forsten, L.: Fluoride release and uptake by glass ionomers. *Scand J Dent Res* 99: 241-245 (1991).
52. Forsten, L.: Fluoride release of glass ionomers. *J Esthet Dent* 6: 216-222 (1994).

53. Forsten, L.: Resin-modified glass ionomer cements: Fluoride release and uptake. *Acta Odontol Scand* 53: 222-225 (1995).
54. Forsten, L.: Short- and long-term fluoride release from glass ionomers and other fluoride-containing filling materials in vitro. *Scand J Dent Res* 98: 179-185 (1990).
55. Friedl, K.-H.; Schmalz, G.; Hiller, K.-A.; Shams, M.: Hybrid ionomers-fluoride release and influence on bacterial growth. *J Dent Res* 74 (Spec Iss): 434 (1995).
56. Fusayama et al., (1963); zit. in: El-Mallakh, B.F.; Sarkar, N.K.: Fluoride release from glass-ionomer cements in deionized water and artificial saliva. *Dent Mater* 6: 118-122 (1990).
57. Gehroldt, C.; Triemer, K.: Untersuchungen zur Freisetzung von Fluorid aus chemisch härtenden und „lichthärtenden“ Glasionomerwerkstoffen. *Zahnmed Diss, Jena* (1997).
58. Glockmann, E.; Gehroldt, C.; Triemer, K.: Freisetzung von Fluorid aus unterschiedlichen Glasionomerzementen. *Dtsch Zahnärztl Z* 52: 668-672 (1997).
59. Grützner, A.E.: Kompomer. *Dent Magazin* 3: 51-54 (1994).
60. Grützner, A.E.: Kompomere in der Füllungstherapie. In: *Innovationen für die Zahnheilkunde. Band II, Teil 18, Spitta Verlag, Balingen* (1995).
61. Grützner, A.E.; Pflug K.P.: *Dyract Compomer. Spitta Verlag, Balingen* (1998).
62. Grützner, A.E.; Pflug, K.P.: Neue Möglichkeiten mit Kompomeren der 2. Generation. *Zahnheilkunde*: 366-371 (1998).
63. Gülzow, H.-J.: Bewährter Schutz vor Karies. Fluoride und der gegenwärtige Stand der Diskussion. *Zahnärztl Mitt* 91: 54-56 (2001).
64. Gülzow, H.-J.; Hellwig, E.; Hetzer, G.: Empfehlungen zur Kariesprophylaxe mit Fluoriden. *Zahnmed Z* 90: 76 (2000).

65. Gülzow, H.-J.: Vergleichende Untersuchungen über die Wirksamkeit von Aminfluoriden an der Schmelzoberfläche. Dtsch Zahnärztl Z 38: 19 (1983).
66. Gwinnett, A.J.; Buonocore, M.G.; Sheykholeslam, Z.: Effect of fluoride on etched human and bovine tooth enamel surface as demonstrated by scanning electron microscopy. Arch Oral Biol 17: 271 (1972).
67. Haller, B.; Günther, J.: Randqualität von Klasse-II-Kompomerfüllungen. Dtsch Zahnärztl Z 53: 330-336 (1998).
68. Hallgren, A.; Oliveby, A.; Twetman, S.: Caries associated microflora in plaque from orthodontic appliances retained with glass ionomer cement. Scand J Dent Res 100: 140-143 (1992).
69. Hatibovic-Kofman, S.; Koch, G.: Fluoride release from glass ionomer cement in vivo and in vitro. Swed Dent J 15: 253-258 (1991).
70. Hellwig, E.; Klimek, J.; Attin, T.: Einführung in die Zahnerhaltung. Urban & Schwarzenberg Verlag, München-Wien-Baltimore (1995).
71. Hellwig, E.; Klimek, J.; Höhne, E.: In-situ-Fluoridaufnahme initialer Kariesläsionen nach Applikation zweier Kinderzahnpasten. Oralprophylaxe 12: 65-68 (1990).
72. Hellwig, E.: Salzfluoridierung. Zahnärztl Mitt 91: 41 (2001).
73. Hick, J.; Flaitz, C.M.; Silverstone, L.M.: Secondary caries formation in vitro around glass ionomer restorations. Quintess Int 17: 527-532 (1986).
74. Hickel, R.; Kunzelmann, K.-H.: Glasionomer- und Kompomerfüllung. Dtsch Zahnärztl Z 53: 154-175 (1998).
75. Hildebrand, H.C.; Schriever, A.; Heidemann, D.: Randverhalten von zervikalen Füllungen mit Ketac Fil und Dyract an permanentes und Decidui in vitro. Dtsch Zahnärztl Z 50: 787-789 (1995).

76. Höhnk, H.-D.; Hannig, M.: Dentalmaterialien mit Potential: Compomere & Co. Phillip J 15: 264-269 (1998).
77. Horn, M., Vollandt, R.: Multiple Tests und Auswahlverfahren. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart-Jena-New York (1995).
78. Hotz, P.; Gujer, A.; Stassinakis, A.: Influence of specimen shape, setting time and glassionomer typ on the long-term fluoride release. J Dent Res 75: 70-74 (1996).
79. Hunt, P.R.: A modified Class II cavity preparation for glass ionomer restorative materials. Quintess Int 15: 1011-1018 (1984).
80. Hurst, P.S.; von Fraunhofer, J.A.: In vitro studies of fluoridated amalgam. J Oral Rehab 5: 51-62 (1978).
81. Jenkins, G.N.; Edgar, W.M.: Distribution and forms of F in saliva and plaque. Caries Res 11 Suppl. No. 1: 226-242 (1977).
82. Jerman, A.C.: Silver amalgam restorative material with stannous fluoride. J Am Dent Assoc 80: 787-791 (1970).
83. Jung, M.: Vergleichende Oberflächenbearbeitung lichthärtender Glasionomer-Füllungsmaterialien. Dtsch Zahnärztl Z 50: 160-163 (1995).
84. Kidd, E.A.M.: Cavity sealing ability of composite and glass ionomer cement restorations. An assesment in vitro. Brit Dent J 144: 139-142 (1978).
85. Kirkegaard, E.: In vitro fluoride uptake in human dental enamel from various fluoride solutions. Caries Res 11: 16-23 (1977).
86. Klimek, J.; Hellwig, E.; Ahrens, G.: Fluoride taken up by plaque, by the underlying enamel and by clean enamel from three fluoride compounds in vitro. Caries Res 16: 156-161 (1982).

87. Knight, G.M.: The use of adhesive materials in the conservative restoration of selected posterior teeth. Aust Dent J 29: 324-331 (1984).
88. König, K.G.: Karies und Parodontopathien. Thieme Verlag, Stuttgart (1987).
89. Kraft, U.; Bechmann, H.; Glockmann, E.; Hoyer, I.: Investigations of the Caries Inhibiting Effects by Various Restorative Materials. Caries Res 35(4): 265-316 Abstract 48th ORCA Congress (2001).
90. Krasse, B.: Die Quintessenz des Kariesrisikos. Quintess, Berlin (1986).
91. Krejci, I.; Gebauer, L.; Häusler, T.; Lutz, F.: Kompomere – Amalgamersatz für Milchzahnkavitäten? Schweiz Monatsschr Zahnmed 104: 724-729 (1994).
92. Krejci, I.; Lutz, F.; Oddera, M.: Aktueller Stand der Kompomere. Der Freie Zahnarzt 9: 52-57 (1995).
93. Künzel, W.: Caries decline in Deutschland. Hüthig Verlag, Heidelberg (1997).
94. Larsen, M.J.; von der Fehr, F.R.; Birkeland, J.M.: Effect on the saturation of an acetate buffer with respect to hydroxyapatite. Arch Oral Biol 21: 723-728 (1976).
95. Laurisch, L.: Individualprophylaxe: Diagnostik und Therapie des individuellen Kariesrisikos. Carl Hanser Verlag, München-Wien (1994).
96. Lavis, J.F.; Peters, M.C.R.B.; Mount, G.J.: In vitro changes to Dyract compomer restorative immersed in various media. J Dent Res 74: 491-495 (1995).
97. Lehmann, R.R.: Ökologie der Mundhöhle. Thieme Verlag, Stuttgart (1991).
98. Lösche, A.C.; Lösche, G.M.; Roulet, J.-F.: Lichthärtende Glasionomerzemente und Kompomere zur Versorgung ausgedehnter Klasse-III-Kavitäten. Dtsch Zahnärztl Z 51: 683-685 (1996).

99. Lorenz, B.: Untersuchungen zur Fluoridfreisetzung und Fluoridaufnahme unterschiedlicher Füllungsmaterialien. Zahnmed Diss, Jena (2001).
100. Maldonado, A.; Swartz, M.L.; Phillips, R.W.: An in vitro study of certain properties of a glass ionomer cement. J Am Dent Assoc 96: 785-792 (1978).
101. Mathis, R.S.; Ferracane, J.L.: Properties of a glass ionomer/resin composite hybrid material. Dent Mater 5: 355-358 (1989).
102. Mayer, T.; Lenhard, M.; Pioch, T.: Der Einfluß plastischer Füllungsmaterialien auf das Demineralisationsverhalten von Zahnschmelz. Dtsch Zahnärztl Z 51: 235-237 (1996).
103. McLean, J.W.; Gasser, O.: Glass cermet cements. Quintess Int 16: 333-343 (1985).
104. Mjør, I.A.: Glass-ionomer cement restorations and secondary caries: A preliminary report. Quintess Int 27: 171-176 (1996).
105. Mitra, S.B.: In vitro fluoride release from a light cured glass ionomer liner/base. J Dent Res 70: 75-78 (1991).
106. Momoi, Y.; McCabe, J.F.: Fluoride release from light-activated glass ionomer restorative cements. Dent Mater 9: 151-154 (1993).
107. Øgaard, B.; Rølla, G.; Ruben, J.; Dijkman, T.; Arends, J.: Microradiographic study of demineralisation of shark enamel in a human caries model. Scand J Dent Res 96: 209-211 (1988).
108. Palenik, C.J.; Behnen, M.J.; Setcos, J.C.; Miller, C.H.: Inhibition of microbial adherence and growth by various glass ionomers in vitro. Dent Mater 8: 16-19 (1992).
109. Perrin, C.; Persin, M.; Sarrazin, J.: A comparison of fluoride release from four glass-ionomer cements. Quintess Int 25: 603-608 (1994).

110. Pflug, K.P.; Grützner, A.E.: *Kompomere in der Füllungstherapie*. Spitta Verlag, Balingen (1988).
111. Pospiech, P.; Rammelsberg, P.; Tichy, H.; Gernet, W.: The suitability of compomers as a core-material: investigation on the volume stability. *J Dent Res* 74: 475 (1995).
112. Prado, C.; Triana, R.; Garro, J.; Garcia-Godoy, F.: Effects of prophylaxis agents on the shear bond strength of a resin composite to enamel. *Stoma* 35: 15-18 (1995).
113. Renggli, H.H.: Plaquehemmung durch Aminfluorid. *Dtsch Zahnärztl Z* 38: 45-49 (1983).
114. Retief, D.H.; Bradley, E.L.; Denton, J.C.; Switzer, P.: Enamel und cementum fluoride uptake from a glass ionomer cement. *Caries Res* 18: 250-257 (1984).
115. Rezk-Lega, F.; Øgaard, B.; Rølla, G.: Availability of fluoride from glass ionomer luting cements in human saliva. *Scand J Dent Res* 99: 60-63 (1991).
116. Rølla, G.; Øgaard, B.; De Almeida Cruz, R.: Topical application of fluorides on teeth – new concepts of mechanisms of interaction. *J Clin Periodontol* 20: 105-109 (1993).
117. Rølla, G.; Saxegaard, E.: Critical evaluation of the composition and use of topical fluorides, with emphasis on the role of calcium fluoride in caries inhibition. *J Dent Res* 69: 780-784 (1990).
118. Schiffner, U.; Knop, B.: Ultraschallaktivierte Kompomere zur Fissurenversiegelung? *Dtsch Zahnärztl Z* 51: 687-689 (1996).
119. Schmidt, H.: *Biochemie für Stomatologen*. Jochann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig (1982).
120. Schneider, H.: *Kompomere*. Apollonia Verlag, Linnich (1998).

121. Seppä, L.; Forss, H.; Øgaard, B.: The effect of fluoride application on fluoride release and the antibacterial action of glass ionomers. *J Dent Res* 72: 1310-1314 (1993).
122. Seppä, L.; Salmenkari, S.; Forss, H.: Enamel and plaque fluoride following glass ionomer application in vivo. *Caries Res* 26: 340-344 (1992).
123. Silverstone, L.M.; Wefel, J.S.; Zimmermann, B.F.; Clarkson, B.H.; Festherstone, M.J.: Remineralisation of natural and artificial lesions in human dental enamel. *Caries Res* 15: 138-140 (1981).
124. Sluiter, J.B.; Purdel-Lewis, D.J.; Lower fluoride concentrations for topical application. *Caries Res* 18: 56-59 (1984).
125. Staehle, H.J.; Bößman, K.: Experimentelle Untersuchungen über die antikariogene Wirkung von Glasionomerkement. *Dtsch Zahnärztl Z* 39: 532-534 (1984).
126. Staehle, H.J.: Experimentelle Untersuchungen über die Haftung von drei verschiedenen zahnärztlichen Präparaten am Dentin bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 41: 743-745 (1986).
127. Steinke, A.: Über die Möglichkeiten der Bestimmung von Lebendzellzahl und Vitalität kariogener Mikroorganismen durch Messung ihres ATP-Gehaltes. *Med Diss, Tübingen* (1984).
128. Stassinakis, A.; Hugo, B.; Hiraoka, I.; Hotz, P.: Fluoride release from light cured glass ionomers and composites in comparison to conventional glass ionomer cement. *J Dent Res* 74 (Spec Iss): 435 (1995).
129. Strubelt, O.: Fluoridprophylaxe ohne Risiken. *Forum* 34: 218-219 (1991).
130. van Strijp, A.J.P.; Buijs, M.J.; ten Cate, J.M.: In situ fluoride retention in enamel and dentine after the use of an amine fluoride dentifrice and amine fluoride/sodium fluoride mouthrinse. *Caries Res* 33: 61-65 (1999).

131. Suess, P.H.; Fosdick, L.S.: The solubility of normal and fluoridized enamel. *J Dent Res* 30: 177-181 (1977).
132. Svanberg, M.: Class II amalgam restorations, glass-ionomer tunnel restorations, and caries development on adjacent tooth surface: A 3-year clinical study. *Caries Res* 26: 315-319 (1992).
133. Svanberg, M.; Mjør, I.A.; Ørstavik, D.: Mutans streptococci in plaque from margins of amalgam, composite, and glass-ionomer restorations. *J Dent Res* 69: 861-864 (1990).
134. Swartz, M.L.; Phillips, R.W.; Clark, H.E.: Longterm fluoride release from glass ionomer cements. *J Dent Res* 63: 158-160 (1984).
135. Takahashi, K.; Emilson, C.G.; Birkhed, D.: Fluoride release in vitro from various glass ionomer cements and resin composites after exposure to NaF solutions. *Dent Mater* 9: 350-354 (1993).
136. Thornton, J.B.; Retief, D.H.; Bradley, E.L.: Fluoride release from and tensile bond strength of Ketac-Fil and Ketac-Silver to enamel and dentin. *Dent Mater* 2: 241-245 (1986).
137. Triemer, K.; Gehroldt, C.: Fluoridaufnahme und –wiederabgabe aus Glasionomerwerkstoffen in vitro. *Dtsch Zahnärztl Z* 5: 12-15 (1997).
138. Verbeek, R.M.H.; De Moor, R.J.G.; van Even, D.F.J.; Martens, L.C.: The short-term fluoride release of a hand-mixed vs capsulated system of a restorative glass ionomer cement. *J Dent Res* 72: 577-581 (1993).
139. Watts, D.C.; Bertenshaw, B.W.; Jugdev, J.S.: pH and time-dependence of surface degradation in a compomer biomaterial. *J Dent Res* 74: 912-913 (1995).
140. Weber, T.: Zahnmedizin (Memorix). Chapman & Hall Verlag, Weinheim (1997).
141. Wetzel, W.-E.: Fluoridgehalt in Kinderzahnpasten. *Zahnärztl Mitt* 90(11): 77 (2000).

142. Wilson, A.D.; Kent, B.E.: A new translucent cement for dentistry: the glass-ionomer cement. *Br Dent J* 132:133-135 (1972).
143. Wilson, A.D.; McLean, J.W.: *Glasionomerzement*. Quintessenz Verlag, Berlin (1988).
144. Yao, K.; Chien, M.; Kohara, O.; Chikamori, M.; Kushida, K.; Hieda, T.: Effect of water isolation and early finishing on hardness of glass ionomer cements. *J Osaka Dent Univ* 24: 141-147 (1990).
145. Yip, H.K.: The comparison of the fluoride uptake and release of a compomer and light-cured glass ionomer cements. *J Dent Res* 74: 434 (1995).
146. Zhang, J.; Kashket, S.: Inhibition of salivary amylase by black and green teas and their effects on the intraoral hydrolysis of starch. *Caries Res* 32: 233-238 (1998).
147. Zimmer, S.: Fluorid: Was, wie, wann? *Zahnarzt Wirtschaft Praxis* 3: 100-113 (1998).
148. Zumstein, T.A.; Strub, J.R.: Zementhaftung. *Schweiz Monatsschr Zahnmed* 91: 196-198 (1981).
149. ...Geräteanleitung Digital-pH/mV Ionometer Orion 920 A (Orion Research Co., Boston).
150. ...Compoglass. Compoglass F. Produktinformation (Vivadent, Ellwangen, 1995).
151. ...Dyract. Produktinformation (Dentsply De Trey, Konstanz, 1994).
152. ...Dyract AP. Produktinformation (Dentsply De Trey, Konstanz, 1995).
153. ...Hytac. Produktinformation (ESPE, Seefeld, 1994).
154. ...Ketac Fil Aplicap. Ketac glaze. Produktinformation (ESPE, Seefeld, 1994).

9 Anhang

9.1 Signifikanzschemata (Auswahl)

Tabelle 18: Fluoridfreisetzung in Aqua bidestillata – Signifikanzschema für den ersten Untersuchungstag. Signifikanz: $p < 0,05$.

	Hytac	Compogl.	CompogF	Dyract	DyractAP	KetacFil	Ket.Fil+gl
Hytac							
Compogl.	sign.						
CompogF	sign.	sign.					
Dyract	n.s.	sign.	sign.				
DyractAP	sign.	sign.	sign.	sign.			
KetacFil	sign.	sign.	sign.	sign.	sign.		
Ket.Fil+gl	sign.	sign.	sign.	sign.	sign.	sign.	

Tabelle 19: Fluoridfreisetzung in Aqua bidestillata – Signifikanzschema für den letzten Untersuchungstag (96. Woche). Signifikanz: $p < 0,05$.

Schrifttyp Standard: Einzelwerte *kursiv*: kumulative Werte

	Hytac	Compogl.	CompogF	Dyract	DyractAP	KetacFil	Ket.Fil+gl
Hytac		<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>
Compogl.	sign.		<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>
CompogF	sign.	sign.		<i>sign.</i>	<i>n.s.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>
Dyract	sign.	sign.	n.s.		<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>
DyractAP	sign.	sign.	sign.	n.s.		<i>sign.</i>	<i>sign.</i>
KetacFil	sign.	sign.	sign.	sign.	sign.		<i>n.s.</i>
Ket.Fil+gl	sign.	sign.	sign.	sign.	sign.	n.s.	

Tabelle 20: Fluoridfreisetzung in Phosphatpuffer pH 6,8 – Signifikanzschema für den ersten Untersuchungstag. Signifikanz: $p < 0,05$.

	Hytac	Compogl.	CompogF	Dyract	DyractAP	KetacFil	Ket.Fil+gl
Hytac							
Compogl.	sign.						
CompogF	sign.	sign.					
Dyract	n.s.	sign.	sign.				
DyractAP	n.s.	sign.	sign.	n.s.			
KetacFil	sign.	sign.	sign.	sign.	sign.		
Ket.Fil+gl	sign.	n.s.	n.s.	sign.	sign.	n.s.	

Tabelle 21: Fluoridfreisetzung in Phosphatpuffer pH 6,8 – Signifikanzschema für den letzten Untersuchungstag (96. Woche). Signifikanz: $p < 0,05$.

Schrifttyp Standard: Einzelwerte *kursiv*: kumulative Werte

	Hytac	Compogl.	CompogF	Dyract	DyractAP	KetacFil	Ket.Fil+gl
Hytac		<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>
Compogl.	<i>sign.</i>		<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>n.s.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>
CompogF	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>		<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>
Dyract	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>		<i>sign.</i>	<i>n.s.</i>	<i>n.s.</i>
DyractAP	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>		<i>sign.</i>	<i>sign.</i>
KetacFil	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>n.s.</i>	<i>sign.</i>		<i>n.s.</i>
Ket.Fil+gl	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>n.s.</i>	<i>sign.</i>	<i>n.s.</i>	

Tabelle 22: Fluoridfreisetzung in Phosphatpuffer pH 4,0 – Signifikanzschema für den ersten Untersuchungstag. Signifikanz: $p < 0,05$.

	Hytac	Compogl.	CompogF	Dyract	DyractAP	KetacFil	Ket.Fil+gl
Hytac							
Compogl.	<i>sign.</i>						
CompogF	<i>sign.</i>	<i>n.s.</i>					
Dyract	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>				
DyractAP	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>			
KetacFil	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>		
Ket.Fil+gl	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	

Tabelle 23: Fluoridfreisetzung in Phosphatpuffer pH 4,0 – Signifikanzschema für den letzten Untersuchungstag (96. Woche). Signifikanz: $p < 0,05$.

Schrifttyp Standard: Einzelwerte *kursiv*: kumulative Werte

	Hytac	Compogl.	CompogF	Dyract	DyractAP	KetacFil*	KetF+g**
Hytac		<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>
Compogl.	<i>sign.</i>		<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>
CompogF	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>		<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>
Dyract	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>		<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>
DyractAP	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>		<i>sign.</i>	<i>sign.</i>
KetacFil*	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>		<i>n.s.</i>
KetF+g**	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>n.s.</i>	

* Messungen nur bis zur 16. Woche möglich, auf Grund Auflösung der Prüfkörper

** Messungen nur bis zur 20. Woche möglich, auf Grund Auflösung der Prüfkörper

Tabelle 24: Fluoridfreisetzung in künstlichem Speichel pH 4,0 – Signifikanzschema für den ersten Untersuchungstag. Signifikanz: $p < 0,05$.

	Hytac	Compogl.	CompogF	Dyract	DyractAP	KetacFil	Ket.Fil+gl
Hytac							
Compogl.	sign.						
CompogF	sign.	sign.					
Dyract	sign.	sign.	sign.				
DyractAP	sign.	sign.	n.s.	sign.			
KetacFil	sign.	sign.	sign.	sign.	sign.		
Ket.Fil+gl	sign.	sign.	sign.	sign.	sign.	n.s.	

Tabelle 25: Fluoridfreisetzung in künstlichem Speichel pH 4,0 – Signifikanzschema für den letzten Untersuchungstag (96. Woche). Signifikanz: $p < 0,05$.

Schrifttyp Standard: Einzelwerte *kursiv*: kumulative Werte

	Hytac	Compogl.	CompogF	Dyract	DyractAP	KetacFil	Ket.Fil+gl
Hytac		<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>
Compogl.	sign.		<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>n.s.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>
CompogF	sign.	sign.		<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>
Dyract	sign.	n.s.	sign.		<i>sign.</i>	<i>sign.</i>	<i>sign.</i>
DyractAP	sign.	sign.	sign.	n.s.		<i>sign.</i>	<i>sign.</i>
KetacFil	sign.	n.s.	sign.	n.s.	n.s.		<i>n.s.</i>
Ket.Fil+gl	sign.	n.s.	sign.	n.s.	n.s.	n.s.	

Tabelle 26: Fluoridfreisetzung in künstlichem Speichel pH 6,8 – Signifikanzschema für den ersten Untersuchungstag. Signifikanz: $p < 0,05$.

	Hytac	Compogl.	CompogF	Dyract	DyractAP	KetacFil	Ket.Fil+gl
Hytac							
Compogl.	sign.						
CompogF	sign.	n.s.					
Dyract	n.s.	sign.	sign.				
DyractAP	sign.	sign.	sign.	sign.			
KetacFil	sign.	sign.	sign.	sign.	sign.		
Ket.Fil+gl	sign.	sign.	sign.	sign.	sign.	n.s.	

Tabelle 27: Fluoridfreisetzung in künstlichem Speichel pH 6,8 – Signifikanzschema für den letzten Untersuchungstag (96. Woche). Signifikanz: $p < 0,05$.

Schrifttyp Standard: Einzelwerte *kursiv: kumulative Werte*

[illegible]

Tabelle 29: Fluoridfreisetzung (kumulativ in $\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$) nach Lagerung in Aqua bidestillata

	1. Tag 4h	1. Tag 20h	2. Tag	3. Tag	4. Tag	5. Tag	6. Tag	7. Tag	2 Wochen	3 Wochen	4 Wochen
Hytac	1,78 \pm 0,68	3,66 \pm 0,87	4,32 \pm 0,92	4,97 \pm 0,99	5,43 \pm 1,05	6,12 \pm 1,34	6,68 \pm 1,33	7,20 \pm 1,33	8,39 \pm 1,48	10,07 \pm 1,91	11,42 \pm 2,37
Compoglass	8,52 \pm 1,60	18,12 \pm 2,54	25,67 \pm 3,34	30,65 \pm 3,83	35,06 \pm 4,03	38,09 \pm 4,57	40,42 \pm 4,58	42,59 \pm 4,76	46,83 \pm 5,40	51,79 \pm 5,09	56,62 \pm 6,03
Compoglass F	6,59 \pm 2,08	14,57 \pm 3,96	19,47 \pm 5,32	24,39 \pm 7,8	28,79 \pm 8,80	31,61 \pm 9,86	33,82 \pm 9,86	36,22 \pm 11,03	40,68 \pm 11,91	45,95 \pm 14,34	50,82 \pm 15,52
Dyract	1,84 \pm 0,44	4,07 \pm 0,70	5,83 \pm 0,84	8,24 \pm 1,02	10,18 \pm 1,20	11,50 \pm 1,44	13,06 \pm 1,49	14,98 \pm 1,62	19,12 \pm 1,55	23,00 \pm 2,37	28,81 \pm 2,79
Dyract AP	1,88 \pm 0,61	5,64 \pm 1,95	9,28 \pm 1,91	11,75 \pm 1,87	13,71 \pm 1,94	15,48 \pm 2,34	17,95 \pm 2,48	21,22 \pm 2,73	25,88 \pm 3,17	30,01 \pm 3,30	36,68 \pm 4,10
Ketac fil	31,93 \pm 6,22	75,69 \pm 12,16	137,25 \pm 16,98	183,94 \pm 17,3	247,88 \pm 20,43	304,78 \pm 20,43	355,75 \pm 24,67	398,57 \pm 25,96	544,90 \pm 30,64	671,65 \pm 35,50	787,61 \pm 35,48
Ketac fil/Glaze	17,45 \pm 7,90	36,22 \pm 13,22	59,79 \pm 13,08	87,38 \pm 22,00	120,06 \pm 33,77	166,10 \pm 48,67	199,20 \pm 59,82	235,65 \pm 70,31	366,39 \pm 99,5	478,70 \pm 125,26	634,60 \pm 156,93
	5 Wochen	6 Wochen	7 Wochen	8 Wochen	12 Wochen	16 Wochen	20 Wochen	24 Wochen	48 Wochen	72 Wochen	96 Wochen
Hytac	12,94 \pm 2,80	14,14 \pm 3,12	15,20 \pm 3,40	16,15 \pm 3,59	19,15 \pm 4,29	22,24 \pm	5,0226,33 \pm 6,0	29,84 \pm 6,93	39,42 \pm 7,49	59,61 \pm 10,83	73,94 \pm 13,78
Compoglass	61,29 \pm 6,08	65,27 \pm 6,23	69,25 \pm 6,34	73,01 \pm 6,49	80,08 \pm 6,78	91,08 \pm	7,48101,19 \pm 8,19	115,91 \pm 8,2	131,51 \pm 8,39	157,90 \pm 8,47	178,20 \pm 9,46
Compoglass F	56,08 \pm 16,81	61,55 \pm 18,09	67,01 \pm 19,12	72,76 \pm 19,24	80,72 \pm 20,85	91,85 \pm	22,40104,32 \pm 23,67	121,78 \pm 25,25	148,60 \pm 25,85	179,10 \pm 26,69	202,52 \pm 29,54
Dyract	33,24 \pm 2,94	38,10 \pm 3,41	43,01 \pm 3,60	47,20 \pm 4,17	53,17 \pm 4,42	62,94 \pm	4,9272,86 \pm 5,91	81,77 \pm 6,51	111,69 \pm 7,17	140,32 \pm 8,31	165,69 \pm 9,35
Dyract AP	43,18 \pm 3,82	48,68 \pm 4,37	53,97 \pm 4,16	59,46 \pm 4,99	68,68 \pm 4,61	79,68 \pm	6,1391,74 \pm 7,02	106,12 \pm 6,86	141,18 \pm 10,57	171,10 \pm 11,14	198,89 \pm 13,11
Ketac fil	871,46 \pm 34,71	939,86 \pm 40,98	1008,07 \pm 43,16	1077,17 \pm 49,84	1185,39 \pm 55,96	1275,02 \pm	56,861403,55 \pm 62,33	1503,34 \pm 65,42	1635,00 \pm 69,64	1728,84 \pm 69,64	1800,12 \pm 71,25
Ketac fil/Glaze	724,33 \pm 170,08	780,36 \pm 179,68	849,36 \pm 191,74	907,80 \pm 205,19	1057,7 \pm 208,11	1179,14 \pm 213,48	1298,40 \pm 227,12	1383,24 \pm 228,27	1532,52 \pm 233,46	1665,61 \pm 228,86	1743,09 \pm 225,57

Tabelle 30: Fluoridfreisetzung (kumulativ in $\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$) nach Lagerung im künstlichen Speichel pH 4,0

	1. Tag 4h	1. Tag 20h	2. Tag	3. Tag	4. Tag	5. Tag	6. Tag	7. Tag	2 Wochen	3 Wochen	4 Wochen
Hytac	1,39± 0,32	2,63± 0,64	3,86± 0,89	5,17± 1,25	6,36± 1,70	7,74± 1,94	8,58± 2,09	9,62± 2,31	10,85± 2,50	12,45± 2,76	13,56± 2,92
Compoglass	5,49± 0,38	11,20± 1,11	15,20± 1,39	19,93± 1,61	24,30± 1,86	28,25± 2,01	30,02± 1,89	33,44± 2,08	36,50± 2,21	40,62± 2,23	44,64± 2,07
CompoglassF	4,26± 0,21	8,71± 0,78	11,29± 0,91	15,13± 1,15	19,26± 1,35	22,84± 1,86	25,65± 1,84	28,77± 1,82	32,83± 1,58	37,82± 1,75	42,77± 1,94
Dyract	2,54± 0,21	7,00± 0,61	10,24± 0,92	12,84± 1,29	15,00± 1,56	17,14± 1,76	19,33± 1,80	20,81± 1,87	24,07± 1,82	27,09± 1,77	31,04± 1,73
Dyract AP	2,83± 0,27	8,27± 0,73	13,58± 1,70	19,78± 3,33	22,35± 3,65	24,74± 3,91	27,12± 3,87	29,02± 3,88	34,04± 4,04	37,46± 4,06	43,49± 4,16
Ketac fil	11,39± 0,9	26,34± 1,89	37,50± 3,13	48,39± 3,91	60,08± 4,52	69,79± 5,38	81,12± 6,51	89,25± 7,61	101,93± 8,10	112,18± 8,90	121,82± 9,82
Ketacfil/Glaze	16,84± 10,47	27,01± 13,05	36,62± 15,18	44,62± 16,19	53,58± 16,85	65,27± 17,66	71,99± 18,44	80,06± 19,22	96,27± 20,35	109,23± 20,74	120,11± 22,07
	5 Wochen	6 Wochen	7 Wochen	8 Wochen	12 Wochen	16 Wochen	20 Wochen	24 Wochen	48 Wochen	72 Wochen	96 Wochen
Hytac	14,76± 3,09	15,85± 3,27	16,70± 3,39	17,56± 3,51	18,77± 3,58	19,78± 3,68	21,07± 3,91	22,51± 4,01	26,03± 4,02	31,90± 4,37	37,26± 4,82
Compoglass	48,58± 2,20	52,99± 2,22	56,46± 2,35	59,51± 2,86	64,70± 3,12	70,96± 3,34	76,81± 3,46	84,94± 3,52	93,25± 3,75	102,00± 3,61	109,60± 3,77
CompoglassF	47,94± 2,25	53,25± 2,45	57,68± 2,61	62,12± 2,86	67,77± 2,90	74,46± 3,08	80,57± 3,23	88,80± 2,54	98,11± 2,88	108,66± 2,92	117,46± 3,07
Dyract	34,64± 1,74	37,90± 1,76	41,30± 1,86	43,61± 2,06	46,29± 2,01	51,15± 1,76	56,12± 2,23	59,87± 2,32	68,79± 2,51	75,15± 2,44	82,36± 2,60
Dyract AP	46,98± 4,30	50,75± 4,50	54,55± 4,61	58,22± 4,84	62,71± 5,24	67,89± 5,61	73,43± 5,70	79,20± 5,91	89,17± 5,77	97,04± 5,59	103,98± 5,66
Ketac fil	130,05± 10,17	138,27± 11,26	144,81± 11,80	151,73± 13,08	159,35± 13,62	165,90± 13,81	173,92± 15,07	180,10± 15,75	187,15± 17,40	196,25± 17,46	203,79± 17,42
Ketac fil/Glaze	128,95± 23,22	136,22± 24,28	142,34± 25,18	147,53± 26,05	156,75± 25,96	163,39± 27,22	169,03± 24,16	176,29± 29,13	185,13± 29,05	195,65± 29,31	203,27± 29,64

Tabelle 31: Fluoridfreisetzung (kumulativ in $\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$) nach Lagerung im künstlichen Speichel pH 6,8

	1. Tag 4h	2. Tag 20h	2. Tag	3. Tag	4. Tag	5. Tag	6. Tag	7. Tag	2 Wochen	3 Wochen	4 Wochen
Hytac	1,03± 0,44	1,73± 0,51	2,08± 0,50	2,45± 0,51	2,79± 0,50	3,16± 0,53	3,73± 0,56	4,32± 0,55	4,94± 0,61	5,41± 0,68	5,85± 0,69
Compoglass	3,72± 0,53	6,20± 1,11	7,39± 1,13	9,01± 1,22	10,53± 1,35	11,61± 1,56	12,67± 1,48	13,83± 1,46	15,48± 1,57	16,43± 1,56	17,21± 1,68
CompoglassF	2,75± 1,03	4,80± 1,52	6,16± 1,93	7,14± 1,93	8,64± 2,09	9,75± 2,25	10,59± 2,46	11,81± 2,67	14,88± 2,95	16,78± 4,00	17,63± 3,99
Dyract	0,70± 0,33	1,44± 0,44	2,25± 0,48	3,31± 0,32	4,16± 0,35	4,72± 0,36	5,37± 0,41	6,05± 0,41	7,20± 0,83	8,77± 0,86	9,32± 0,79
Dyract AP	0,95± 0,14	2,57± 0,38	4,18± 0,53	5,81± 0,57	6,80± 0,58	7,99± 0,69	8,94± 0,71	9,86± 0,72	12,30± 0,86	14,66± 1,58	16,64± 1,50
Ketac fil	14,70± 3,14	36,82± 8,11	44,42± 12,64	64,29± 15,29	84,84± 15,98	103,29± 21,22	120,93± 24,80	133,86± 27,74	158,73± 33,42	176,68± 36,48	188,06± 39,52
Ketac fil/Glaze	12,37± 5,24	25,73± 11,45	39,32± 18,74	53,18± 25,20	66,78± 31,52	86,83± 37,08	96,18± 41,98	106,28± 45,19	127,00± 49,86	143,09± 55,41	156,81± 59,47
	5 Wochen	6 Wochen	7 Wochen	8 Wochen	12 Wochen	16 Wochen	20 Wochen	24 Wochen	48 Wochen	72 Wochen	96 Wochen
Hytac	6,31± 0,76	6,76± 0,79	7,11± 0,81	7,42± 0,82	7,73± 0,82	8,10± 0,89	8,62± 0,90	8,95± 0,93	9,95± 0,98	16,77± 1,67	18,68± 1,64
Compoglass	18,51± 1,98	19,50± 2,16	20,24± 2,26	21,10± 2,32	23,24± 2,99	27,11± 3,12	31,66± 3,34	35,34± 3,19	42,59± 3,46	52,91± 3,96	61,35± 4,49
CompoglassF	18,90± 4,10	19,94± 4,16	20,98± 4,18	22,40± 4,30	24,90± 4,44	29,79± 4,34	34,54± 4,61	38,76± 5,18	46,69± 5,00	58,04± 5,53	67,38± 6,40
Dyract	10,11± 0,90	10,78± 0,94	11,54± 0,98	11,88± 0,93	13,50± 0,84	19,04± 0,94	23,78± 1,15	27,71± 1,52	34,48± 4,09	40,71± 4,17	46,48± 4,26
Dyract AP	17,56± 1,49	18,76± 1,64	20,00± 1,68	20,90± 1,71	28,65± 2,25	35,96± 2,93	41,82± 3,01	47,90± 3,26	56,78± 3,69	65,95± 4,08	72,09± 4,91
Ketac fil	198,92± 40,21	203,81± 40,23	207,85± 41,54	211,48± 42,14	220,03± 43,35	228,69± 43,88	238,16± 44,15	250,30± 44,87	262,09± 44,06	277,97± 45,93	287,83± 46,17
Ketac fil/Glaze	165,10± 62,93	171,62± 65,51	179,36± 67,37	186,68± 67,61	198,76± 71,43	207,71± 75,35	216,46± 79,02	226,55± 81,63	245,30± 82,76	265,10± 86,06	280,35± 88,22

Tabelle 32: Fluoridfreisetzung (kumulativ $\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$) nach Lagerung in Phosphatpuffer pH 4,0

	1.Tag 4h	1.Tag 20h	2.Tag	3.Tag	4.Tag	5.Tag	6.Tag	7.Tag	2 Wochen	3 Wochen	4 Wochen
Hytac	3,52± 0,12	9,01± 0,21	12,71± 0,28	16,57± 0,43	21,17± 0,60	25,16± 0,93	28,77± 1,07	33,53± 1,18	38,34± 1,38	43,37± 1,61	47,54± 1,79
Compoglass	20,68± 0,71	43,53± 1,57	68,08± 1,69	90,63± 2,98	111,98± 4,11	135,45± 4,31	153,87± 5,17	175,73± 6,16	199,38± 6,77	229,15± 7,15	257,07± 7,22
CompoglassF	19,49± 0,97	43,62± 1,35	63,66± 1,66	86,04± 4,55	106,15± 4,71	126,28± 4,25	147,89± 4,40	167,77± 4,25	192,90± 4,51	223,60± 4,21	252,63± 4,19
Dyract	13,08± 0,28	26,15± 0,47	38,04± 0,85	52,66± 2,28	65,27± 2,32	77,61± 2,52	89,84± 2,25	101,90± 2,25	116,07± 2,43	132,94± 2,58	152,96± 2,80
Dyract AP	12,64± 0,25	28,50± 1,03	45,31± 1,45	61,61± 2,84	74,95± 3,23	88,94± 3,41	102,96± 3,51	115,56± 3,53	130,27± 3,76	147,56± 5,32	169,22± 5,03
Ketac fil	79,64± 4,89	150,47± 7,49	232,66± 14,87	284,28± 19,48	358,56± 21,35	437,58± 22,56	495,87± 23,57	555,35± 22,45	596,78± 21,71	634,04± 21,83	675,45± 22,82
Ketac fil/Glaze	85,14± 7,02	164,28± 11,34	237,42± 20,60	301,79± 25,66	371,80± 33,08	434,80± 37,66	494,53± 40,94	564,52± 44,96	606,32± 45,51	645,00± 46,29	683,38± 47,04
	5 Wochen	6 Wochen	7 Wochen	8 Wochen	12 Wochen	16 Wochen	20 Wochen	24 Wochen	48 Wochen	72 Wochen	96 Wochen
Hytac	51,97± 2,00	56,42± 2,14	61,04± 2,36	65,63± 2,52	71,67± 2,88	76,78± 3,29	82,62± 3,34	86,62± 3,11	92,15± 3,65	100,00± 4,15	107,44± 4,43
Compoglass	284,20± 7,30	313,63± 7,41	342,06± 7,92	373,03± 7,81	398,28± 8,28	432,64± 8,25	461,92± 8,35	503,60± 8,63	534,74± 8,98	567,02± 9,27	595,58± 9,55
CompoglassF	280,65± 4,38	312,38± 4,63	343,27± 5,30	375,85± 5,88	401,86± 5,86	438,58± 6,01	468,03± 6,09	513,48± 6,40	548,14± 6,10	590,04± 5,99	625,47± 5,91
Dyract	168,84± 2,98	186,21± 2,91	202,02± 2,96	217,99± 3,44	232,16± 3,47	252,33± 3,51	269,94± 3,59	287,33± 4,08	310,70± 4,04	333,56± 5,81	355,21± 5,83
Dyract AP	188,28± 5,29	205,90± 5,43	222,81± 5,43	241,38± 5,33	262,87± 5,38	287,05± 5,53	306,09± 5,54	327,63± 5,50	355,49± 4,39	378,63± 4,82	405,33± 5,32
Ketac fil	705,62± 22,81	733,93± 22,44	763,17± 23,03	790,91± 22,97	820,12± 23,15	845,31± 23,34	*	*	*	*	*
Ketac fil/Glaze	713,70± 46,93	742,34± 47,12	770,80± 47,18	799,98± 46,75	830,53± 46,72	855,61± 46,59	884,10± 44,23	*	*	*	*

Tabelle 33: Fluoridfreisetzung (kumulativ $\mu\text{g F}^-/\text{cm}^2$) nach Lagerung in Phosphatpuffer pH 6,8

	1.Tag 4h	1.Tag 20h	2.Tag	3.Tag	4.Tag	5.Tag	6.Tag	7.Tag	2 Wochen	3 Wochen	4 Wochen
Hytac	2,36± 0,72	4,36± 1,31	5,57± 1,43	6,60± 1,54	7,61± 1,79	8,69± 2,00	9,80± 2,25	11,50± 2,59	15,81± 3,72	21,08± 5,25	25,23± 6,40
Compoglass	5,17± 1,13	13,70± 1,63	23,59± 2,82	30,01± 3,07	35,66± 3,98	40,17± 4,32	44,12± 4,51	49,00± 3,60	60,20± 4,82	71,06± 4,86	80,02± 5,30
CompoglassF	3,21± 0,40	12,08± 1,19	20,66± 1,43	27,78± 2,41	34,00± 3,23	38,27± 3,53	42,30± 3,76	46,26± 3,60	60,02± 4,25	73,67± 4,24	85,16± 4,43
Dyract	1,96± 0,28	5,54± 0,82	8,14± 1,07	10,47± 1,39	12,85± 1,58	14,88± 1,55	17,36± 1,57	19,90± 1,61	28,60± 1,83	38,67± 3,68	48,43± 4,74
Dyract AP	1,64± 0,72	6,60± 3,26	11,22± 5,51	15,31± 7,32	18,40± 8,55	21,20± 9,80	24,47± 10,97	27,47± 11,69	37,29± 12,31	47,63± 17,09	58,90± 18,70
Ketac fil	9,10± 0,99	21,69± 1,98	32,74± 2,69	42,03± 3,91	51,32± 5,33	58,64± 6,21	66,52± 6,79	72,06± 7,50	83,78± 10,20	95,30± 12,53	106,59± 13,40
Ketac fil/Glaze	15,02± 11,30	23,72± 14,72	31,94± 17,41	38,41± 19,36	44,46± 20,35	51,29± 21,42	55,29± 22,19	60,43± 22,84	69,84± 23,56	78,53± 24,51	87,18± 25,72
	5 Wochen	6 Wochen	7 Wochen	8 Wochen	12 Wochen	16 Wochen	20 Wochen	24 Wochen	48 Wochen	72 Wochen	96 Wochen
Hytac	29,92± 7,68	33,99± 8,79	37,68± 9,95	41,21± 10,88	50,88± 12,98	60,23± 15,36	68,67± 17,36	74,92± 18,94	86,93± 20,68	107,16± 22,35	120,49± 23,67
Compoglass	88,41± 5,72	96,23± 6,54	103,49± 7,16	110,52± 7,29	126,67± 7,78	146,43± 7,05	162,83± 7,80	187,73± 7,82	238,76± 7,76	291,00± 8,37	336,49± 8,27
CompoglassF	95,25± 4,27	105,55± 4,37	114,50± 3,95	123,20± 4,58	143,96± 5,30	168,01± 6,83	187,52± 7,76	214,05± 7,24	269,32± 10,57	326,59± 10,05	378,80± 10,01
Dyract	55,94± 5,63	63,48± 5,39	70,33± 6,23	76,39± 7,15	89,12± 7,80	108,81± 8,16	126,30± 9,63	140,08± 10,62	196,36± 12,52	242,90± 9,80	274,76± 10,30
Dyract AP	66,77± 21,06	75,42± 21,13	82,32± 23,04	90,76± 24,64	108,01± 24,99	128,64± 25,76	151,00± 27,91	176,52± 30,03	238,53± 29,08	285,46± 28,82	324,09± 28,92
Ketac fil	117,03± 14,49	129,72± 16,22	140,65± 18,03	150,44± 19,52	169,27± 22,71	186,79± 23,82	194,24± 23,81	204,10± 25,24	229,60± 25,64	250,95± 27,05	283,38± 26,28
Ketac fil/Glaze	96,46± 27,75	105,55± 29,13	112,84± 30,71	118,39± 32,10	138,04± 32,53	151,67± 32,97	158,13± 33,96	167,74± 34,96	194,49± 37,83	215,83± 39,09	247,49± 37,79

Lebenslauf

Irina Reisbich

30.07.1961	geboren in Korkino (Russische Föderation) Familienstand: verwitwet
1968 - 1979	Schulbildung Korkino
August 1979	Abitur
1979 – 1984	Studium an der Medizinischen Universität „Akademik I.P. Pawlow“ in St. Petersburg Abschluß: Diplom-Stomatologin
1985 - 1989	Tätigkeit als Zahnärztin in der Stomatologischen Poliklinik Nr. 11 / St. Petersburg
1989 - 1995	Tätigkeit als Zahnärztin in der Stomatologischen Poliklinik Nr. 26 / St. Petersburg
Okt. - Dez. 1994	Besuch der St. Petersburger Medizinische Akademie für postgraduale Bildung
1995	Erwerb der Deutschen Staatsangehörigkeit
Apr. 1996 - Okt. 1997	Hospitation am Zentrum für ZMK der FSU Jena
Nov. 1997 – Dez. 1998	Tätigkeit als Vorbereitungsassistentin in Jena
18. Febr. 1998	Approbation als Zahnärztin
02. Dez. 1998	Niederlassung in eigener Praxis in Rastenberg

Kapellendorf, den 19.09.2001

Irina Reisbich

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. med. dent. habil. E. G l o c k m a n n für die freundliche Überlassung des Themas, die intensive Betreuung und das beständige Interesse am Fortgang der Arbeit.

Herrn Dr. R. V o l l a n d t und Herrn M. F a ß l e r danke ich für die freundliche Beratung und Hilfe bei der statistischen Auswertung der Ergebnisse.

Ebenso gilt mein Dank Frau Labor-Ing. A. V ö l p e l für die zuverlässige Unterstützung bei der Vorbereitung der Untersuchungen.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, I r i n a R e i s b i c h, dass ich die gesamte Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Kapellendorf, den 19.09.2001

Irina Reisbich

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass mir die Promotionsordnung der Medizinischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität bekannt ist,

ich die Dissertation selbst angefertigt habe und alle von mir benutzten Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen in meiner Arbeit angegeben sind,

mich folgende Personen bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts unterstützt haben:

Herr Prof. Dr. med. dent. habil. E. Glockmann,

Herr Dr. R. Volland,

Herr M. Faßler,

Frau A. Völpel,

die Hilfe eines Promotionsberaters nicht in Anspruch genommen wurde und dass Dritte weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen von mir für Arbeiten erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen,

dass ich die Dissertation noch nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht habe und

dass ich die gleiche, eine in wesentlichen Teilen ähnliche oder eine andere Abhandlungen nicht bei einer anderen Hochschule als Dissertation eingereicht habe.

Kapellendorf, den 28.10.2001

Irina Reisbich

Thesen zur Dissertation

Untersuchungen zur Fluoridabgabe aus Kompomeren

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor medicinae dentariae (Dr.med.dent.)

vorgelegt dem Rat der Medizinischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von

Irina Reisbich
geboren am 30.07.1961 in Korkino

Aufgabe der vorliegenden Arbeit waren Untersuchungen zur Langzeitfreisetzung von Fluorid-
ionen in vitro aus Prüfkörpern (h=2mm, d=7mm) von Kompomeren im Vergleich zu einem
konventionellen Glasionomerzement über einen Zeitraum von insgesamt 96 Wochen in
variablen Medien: Aqua bidestillata, Phosphatpuffer (pH 4,0/6,8) und künstlichem Speichel
(pH 4,0/6,8).

In die Versuche einbezogen waren die fünf Kompomere Compoglass und Compoglass F
(*Vivadent/Ellwangen*), Dyract und Dyract AP (*De Trey Dentsply/Konstanz*) sowie Hytac
(*ESPE/Seefeld*) und der konventionelle Glasionomerzement Ketac Fil Aplicap
(*ESPE/Seefeld*).

Weiterhin wurde der Einfluß einer Schutzlackbeschichtung auf die Fluoridfreisetzung aus
dem Ketac Fil Aplicap bestimmt.

Darüber hinaus wurden die Gewichtsveränderungen während des Untersuchungszeitraumes in
den unterschiedlichen Milieus bestimmt.

Zur Messung der Fluoridemission dienten das Digital-pH/mV Ionometer Orion 920 A in
Verbindung mit der fluoridsensitiven Sonde 96-09 (*Orion Research Co./Boston*).

Aus den Untersuchungen ergeben sich folgende Thesen:

1. Langzeitstudien sind zur Erfassung der kumulativen Fluoridfreisetzung aus
Füllungsmaterialien gut geeignet. Die geprüften Füllungswerkstoffe setzten über den
gesamten Untersuchungszeitraum von 96 Wochen meßbare Mengen an Fluorid frei
(Ausnahme: Auflösung der Prüfkörper Ketac Fil Aplicap in Phosphatpuffer pH 4,0 nach
16 Wochen / siehe These 8).
2. Der Bezug der Messwerte zur Oberfläche der Probekörper ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) entspricht der
klinischen Situation, da die Expositionsfläche für das Herauslösen von Fluoridionen
verantwortlich ist.

3. Die höchsten Einzelwerte der Fluoridabgabe wurden für alle Materialien am ersten Tag gemessen. Danach gingen sie auf einen geringeren Level zurück. Dieser sogenannte „burst effect“ ist für alle Aufbewahrungsmedien charakteristisch (Ausnahme: Ketac Fil Aplicap mit Ketac glaze in Aqua bidestillata / siehe These 6).
4. Alle angewandten Lagerungsmedien sind zur Untersuchung der Fluoridfreisetzung aus Füllungswerkstoffen geeignet.

Der Phosphatpuffer pH 4,0 als Lagerungsflüssigkeit eignet sich besser für Kurzzeitstudien, die eine schnelle Differenzierung der Ergebnisse erlauben.

Flüssigkeiten wie Aqua bidestillata und künstlicher Speichel eignen sich auf Grund ihres geringen Auflösungsvermögens auch für die Langzeitstudien.
5. Die Fluoridabgabe der Kompomere liegt deutlich unter derjenigen eines als Vergleichsmaterial in die Studie einbezogenen konventionellen Glasionomerzements.
6. Die Beschichtung von Glasionomerzementen mit einem Versiegelungslack führt initial zur Hemmung der anfänglichen Fluoridfreisetzung.

Durch die Versiegelung der Glasionomerzement-Restaurationen lässt sich das Freisetzungsmuster zeitlich günstig modifizieren.
7. Die Fluoridemission von dem Glasionomerzement Ketac Fil in Aqua bidestillata ist im Vergleich zu anderen Medien deutlich höher (Beachte jedoch These 8).
8. Konventionelle Glasionomerzemente sind in Phosphatpuffer pH 4,0 im Gegensatz zu den Kompomeren nicht beständig, wie die vollständige Auflösung der Ketac Fil-Prüfkörper nach 16 Untersuchungswochen zeigt.

9. Bei der Aufbewahrung der Kompomer-Prüfkörper im Phosphatpuffer pH 4,0 werden wesentlich mehr Fluoridionen herausgelöst als in anderen Lagerungsmedien.
Auch der „burst effect“ ist in diesem Medium stärker ausgeprägt.
Ein niedriger pH-Wert des Umgebungsmilieus hat einen fördernden Einfluß auf die Höhe der Fluoridfreisetzung.
10. Die Modifikationen des Glaspulvers bei den Kompomeren zweiter Generation
Compoglass F und Dyract AP bewirken eine erhöhte Fluoridabgabe gegenüber deren Vorgängern Compoglass und Dyract in allen verwendeten Medien. Damit sind bessere Voraussetzungen für einen kariespräventiven Effekt im Randbereich von Füllungen aus diesen Materialien gegeben.
11. Die Ergebnisse der gravimetrischen Studie zeigen, dass der größte Gewichtsverlust bei den Prüfkörpern im Phosphatpuffer pH 4,0 auftrat. Dieser geht einher mit der erwähnten hohen kumulativen Fluoridemission aus Kompomeren in diesem Medium.
12. Der Glasionomerzement zeigte eine höhere Wasserlöslichkeit als die Kompomere.
Die freigesetzte Fluoridmenge des Glasionomerzementes im Aqua bidestillata war ebenfalls höher als bei den Kompomeren.
13. Eine Abdeckung des Glasionomerzementes mit Versiegelungslack bewirkt eine verminderte initiale Löslichkeit der Prüfkörper in allen Medien.
14. Die festgestellte differente Fluoridabgabe aus Glasionomerzementen und Kompomeren geht einher mit einer in anderen Studien in vitro nachgewiesenen deutlichen Hemmung der artifiziellen Karies (caries like lesions) bei Füllungen aus konventionellen Glasionomerzementen und einer moderaten Hemmung bei Kompomerfüllungen.